

Hydrodynamische Parameter und Stoffaustauscheigenschaften in Blasensäulen mit organischen Medien

Vom
Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

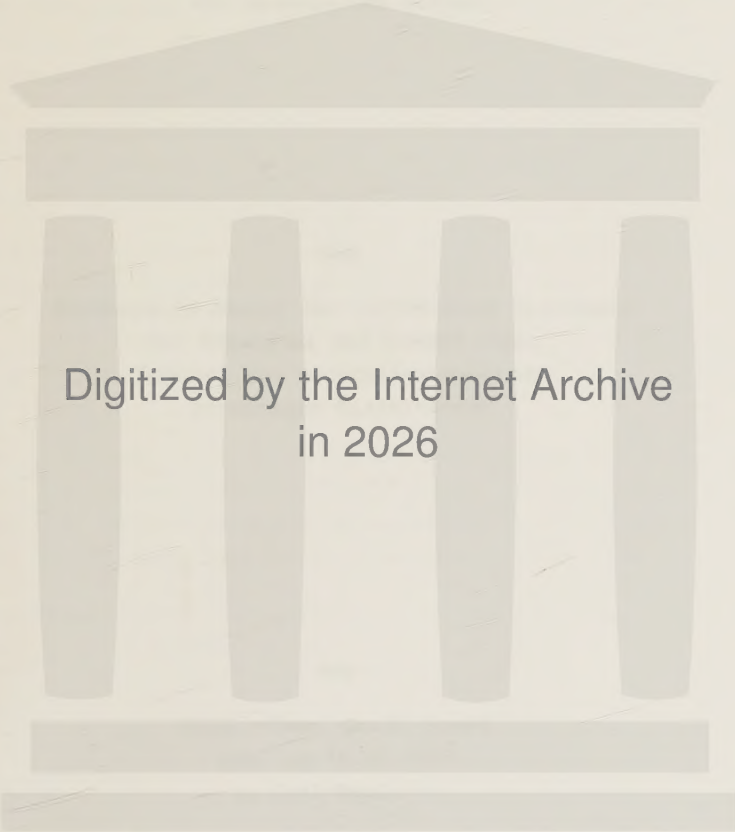
von

Dipl.-Chem. Gerda Grund

geb. am 10.05.1957
in Groß-Neukirch

Oldenburg 1988





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546312_0007

Hydrodynamische Parameter und
Stoffaustauscheigenschaften in Blasensäulen
mit organischen Medien

Vom

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Gerda Grund
geb. am 10.05.1957
in Groß-Neukirch

Oldenburg 1988

Erstreferent: Prof. Dr. W.-D. Deckwer
Korreferent: Prof. Dr. J. Weitkamp
Tag der Disputation: 24. Juni 1988

Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Mai 1985 bis Mai 1988 im Fachbereich Chemie, Fachrichtung Technische Chemie, der Universität Oldenburg angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W.-D. Deckwer für die intensive Betreuung der Arbeit und die stete Bereitschaft zu kritischen Diskussionen.

Bei Herrn Prof. Dr. J. Weitkamp bedanke ich mich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Ich danke den Herren Dr. A. Schumpe und Dr. E. Sanders für die umfangreiche und tatkräftige Unterstützung meiner Arbeit.

Mein Dank gilt auch allen Kollegen sowie Auszubildenden für die geleistete Hilfe. Herrn N. Grochert danke ich für die Anfertigung der Zeichnungen und Frau P. Janke für die Übernahme der Schreibarbeiten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die finanzielle Unterstützung gedankt.

Kurzfassung

In dieser Arbeit wurden in einer Blasensäule von 15 cm Durchmesser und bis zu 4,3 m Betriebshöhe die Strömungsstruktur der Gasphase und das Stoffaustauschverhalten für vier verschiedene Stoffsysteme untersucht. Wesentliches Ziel der Arbeit war durch gleichzeitige Anwendung unterschiedlicher Meßtechniken eine genauere Vorstellung über die Hydrodynamik der Gasphasenströmung zu erhalten und damit die für eine sichere Auslegung und Maßstabsvergrößerung nötige Modellbildung voranzutreiben. Um für die Praxis relevante Aussagen zu erhalten, wurde die Gasgeschwindigkeit über einen weiten Bereich (1 - 20 cm/s) variiert und neben Wasser organische Lösungsmittel als flüssige Phasen eingesetzt.

Die dynamische Entgasungstechnik wurde hinsichtlich der Auswertung methodisch soweit verbessert, daß eine einwandfreie Bestimmung der relativen Anteile der Groß- und Kleinblasen sowie deren Aufstiegsgeschwindigkeiten möglich war. Als ein wichtiges Ergebnis ist festzuhalten, daß der Großblasenanteil bis zu 50 % des Gesamtgasgehalts ausmachen kann und die Aufstiegsgeschwindigkeit der Großblasen die der Kleinblasen um den Faktor 4 - 7 übertrifft. Im heterogenen Strömungsbereich wird daher der Gasstrom im wesentlichen in Form von Großblasen durch den Reaktor transportiert.

Die Stoffaustauscheigenschaften, charakterisiert durch den $k_{L,a}$ -Wert, wurden überwiegend nach der dynamischen Methode ermittelt, wobei allerdings nur bei kleinen Betriebshöhen korrekte $k_{L,a}$ -Werte erhalten wurden, die mit der Korrelation von Öztürk et al. übereinstimmen. Die integralen $k_{L,a}$ -Werte konnten in die den Groß- und Kleinblasen zuzuordnenden Anteilen aufgespalten werden.

Die Verweilzeitverteilung der Gasphase wurde durch Stoßinjektion eines Spurstoffes bestimmt und unter Berücksichtigung der Nebenstrecke ausgewertet. Dazu wurde zunächst ein Modell herangezogen, welches die durch die dynamische Entgasungstechnik erhaltene Detailstruktur der Gasphasenströ-

mung in Rechnung stellt. Dieses Modell erwies sich jedoch als ungeeignet die experimentellen Befunden zu beschreiben. Stattdessen ergab sich eine gute Beschreibung mit dem umstrukturierten axialen Dispersionsmodell (Einblasenstrang), die aber eher als zufällig zu bezeichnen ist. Die Ergebnisse dieser Arbeit deuten viel mehr darauf hin, daß die mit der dynamischen Entgasungstechnik erhaltenen Informationen nicht ausreichen, die komplexe Gasphasenströmung zu beschreiben, da insbesondere eine Erfassung der höhenabhängigen Koaleszenzeigenschaften fehlt.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Literaturübersicht über Auslegungsparameter von Blasensäulen	4
2.1 Gasgehalt	5
2.2 Gas/Flüssig-Phasengrenzfläche	10
2.3 Volumenbezogene Stoffübergangszahl	14
2.4 Gasphasendispersion	19
3. Problemstellung	21
4. Experimentelle Arbeiten	22
4.1 Versuchsapparatur	22
4.2 Meßprogramm	24
4.3 Versuchsdurchführung	25
4.3.1 Bestimmung der Struktur des Gasgehalts	25
4.3.2 Bestimmung des Sauter-Durchmessers	26
4.3.3 Ermittlung von Stoffübergangszahlen	27
4.3.4 Bestimmung der Dispersionskoeffizienten der Gasphase	30
5. Methoden der Auswertung	32
5.1 Auswertung der dynamischen Entgasungsmessungen	32

5.2	Ermittlung von Stoffübergangszahlen auf der Basis von Gelöstsauerstoff- Messungen	38
5.2.1	Dynamische Methode	38
5.2.2	Stationäre Methode	40
5.3	Auswertung der Gas-Verweilzeitmessungen	43
6.	Darstellung der Meßergebnisse	53
6.1	Gasgehaltsmessungen	53
6.2	Volumenbezogene Stoffübergangszahlen	66
6.3	Verweilzeitverhalten der Gasphase	81
7.	Zusammenfassung	90
8.	Literaturverzeichnis	92
9.	Symbolverzeichnis	97
A	Datentabellen zu vorgestellten Messungen	100

1. Einleitung

Gas/Flüssig-Reaktionen, zu denen insbesondere Oxidationen, Hydrierungen, Chlorierungen und Sulfonierungen gehören, sind in der chemischen Industrie weit verbreitet und von erheblicher Bedeutung. Für diese Art von Reaktionen hat sich die Blasensäule als besonders geeigneter Reaktortyp erwiesen. In einem Blasensäulenreaktor wird die flüssige Phase entweder chargenweise vorgelegt oder sie strömt im Gleich- bzw. Gegenstrom zur Gasphase. Das Gas wird von unten durch verschiedenartige Gasverteiler in den Reaktor eingespeist. Die Durchmischung der flüssigen Phase wird in Blasensäulen allein durch die aufsteigenden Blasen hervorgerufen.

Die einfache Konstruktion und damit niedrige Investitions- und Betriebskosten, geringe Störanfälligkeit, gute Stoff- und Wärmeaustauschraten, sowie das Fehlen mechanisch bewegter Rührelemente sind einige der Vorteile, die diesen Reaktortyp auszeichnen. Wegen der Minimierung der Energiekosten werden Blasensäulen schon heute bei großvolumigen Prozessen in der Biotechnologie eingesetzt. Darüber hinaus erwiesen sie sich aufgrund ihrer gleichförmigen Energie-dissipation (Fehlen von Scherspannungsspitzen) als besonders geeignet zur Kultivierung von Zellkulturen.

Tabelle 1.1 führt eine Auswahl technischer Reaktionen vor, die in Blasensäulen durchgeführt werden.

Die einfache Bauweise der Blasensäulenreaktoren bewirkt durch das Fehlen mechanisch bewegter Vorrichtungen bzw. Füllkörperkomplexe und unübersichtliche hydrodynamische Verhältnisse. Wichtige Auslegungsparameter ändern sich in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen und den stofflichen Eigenschaften des Systems. Damit ergeben sich auch nur wenige Möglichkeiten, die fluiddynamischen Bedingungen zu beeinflussen. Die Unsicherheiten bei der Abschätzung dieser Größen, zusammen mit der Auswahl des richtigen Modells, stellen die wesentlichen Schwierigkeiten bei der



Tab. 1.1: Auswahl technischer Reaktionen in Gas/Flüssig-System

Reaktion	Hauptprodukt	Literatur
Partialoxidation von Ethylen	Acetaldehyd	[1 - 5]
Cumoloxidation	Cumolhydroperoxid (Phenol, Aceton)	[6, 7]
Toluoloxidation	Benzoesäure	[8]
Xyloloxidation	Phtalsäure	[9]
Oxochlorierung von Ethylen	Dichlorethan	[10, 11]
Chlorierung aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe	Chlorparaffine, chlorierte Aromaten	[11, 12]
Isobuten-Hydratation (Abtrennung aus C ₄ -Crackschnitten)	tert-Butanol	[13]
Carbonylierung von Methanol	Essigsäure	[14]
Ethylrierung und Propylierung von Benzol	Ethylbenzol, Cumol	[15, 16]
NaOxidation von Abwasser		[17]
Erzeugung von Einzelproteinen	Einzelproteine	[18]

Berechnung eines Blasensäulenreaktors'dar. Die vielseitigen Anwendungsgebiete dieses Reaktortyps führten zur Entwicklung zahlreicher Modifikationen, um speziellen Anforderungen gerecht zu werden.

2. Literaturübersicht über Auslegungsparameter von Blasensäulen

Die wesentlichen Einflußgrößen für Blasensäulen-Reaktormodelle lassen sich nach Deckwer [19] wie folgt einteilen:

- Geometrische Parameter (Abmessungen des Reaktors, Art der Phasenverteilung),
- einstellbare Betriebsbedingungen (Strömungsgeschwindigkeiten, Art der Stromführung, Druck, Temperatur, Energieeintrag) und
- prozeßspezifische Daten (physikalische Stoffeigenschaften, Löslichkeiten, Thermodynamik, Kinetik).

Die beiden ersten Parametergruppen beeinflussen sich gegenseitig, sind jedoch in gewissen Grenzen frei wählbar.

Anders ist es bei prozeßspezifischen Daten und den sogenannten nicht einstellbaren Betriebsbedingungen, zu denen

- die Phasenanteile,
- die effektive Phasenaustauschfläche,
- die Stoffaustauschkoeffizienten,
- die Dispersionskoeffizienten und
- die Wärmetransportkoeffizienten

gehören.

Diese Kenngrößen hängen in komplexer und vielfältiger Weise von den geometrischen Abmessungen, den einstellbaren Betriebsbedingungen und den prozeßspezifischen Daten, insbesondere aber von den Stoffeigenschaften ab. Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Ermittlung des Gasgehalts, der Stoffübergangszahlen und der Dispersionskoeffizienten der Gasphase bei Einsatz organischer Flüssigkeiten. Deshalb beschränkt sich die Literaturübersicht auf diese Auslegungsparametern in Blasensäulen.

2.1 Gasgehalt

Der Gasgehalt (ϵ_G) ist als relativer Phasenanteil des Gases am Dispersionsvolumen definiert ($\epsilon_G = \frac{H_O - H_2}{H_O}$). Zahlreiche Untersuchungen mit verschiedenen Stoffsystemen unter Variation der Betriebsbedingungen, der Reaktorabmessungen und der angewandten Meßtechnik führten zu einer Vielzahl von Publikationen. Shah et al. [20] gaben eine Übersicht über den Stand der Forschung und stellten die zum damaligen Zeitpunkt (1982) bekannten Korrelationen vor. Tab. 2.1 zeigt einige für organische Medien vorgeschlagene Korrelationen. Aufgrund der Komplexität der möglichen Einflußgrößen bei der Abschätzung von Gasgehalten wurden neben den vorgestellten Korrelationen stets Angaben bezüglich

- der physikalischen Eigenschaften der Stoffsysteme,
- der Art der Gasverteilung und
- der Reaktorkonfiguration

angeführt.

Im allgemeinen hängt der Gasgehalt von folgenden Größen ab:

- Den geometrischen Abmessungen der Blasensäule,
- den Strömungsgeschwindigkeiten und der Art der Strömführung,
- dem Typ des Gasverteilers und
- den physikalischen Eigenschaften des Stoffsystems.

Eine ausführliche Diskussion über den Einfluß des Verhältnisses des Blasendurchmessers (d_B) zum Säulendurchmesser (d_R), findet man bei Kumar et al. [22]. Die Autoren zeigen, daß der Säulendurchmesser und Wandeffekte vernachlässigbar sind, wenn der Blasendurchmesser im Vergleich zum Säulendurchmesser klein ist ($\frac{d_B}{d_R} \leq 0,05$). Dies gilt i.a. schon für Säulendurchmesser von $d_R \geq 10$ cm [22].

Da Blasensäulen normalerweise bei niedrigen Flüssigkeitgeschwindigkeiten ($u_L < 0,1$ cm/s) bzw. mit chargenweise vorgelegter Flüssigkeit betrieben werden, ist der Einfluß

von u_L auf den Gasgehalt zu vernachlässigen. Den Einfluß der Gasgeschwindigkeit beschrieben Deckwer et al. [25] mit Hilfe einer einfachen Beziehung

$$\epsilon_G \sim u_G^n, \quad (2.1.1)$$

wobei n von dem Strömungszustand, der Art des Gasverteilers und den Stoffeigenschaften abhängt. Der Exponent liegt im Bereich $0,7 - 1$ für homogene Strömung und bei Verwendung von porösen Gasverteilern.

Einen überproportionalen Anstieg von ϵ_G mit u_G ($n > 1$) beobachteten Quicker et al. [26] bei Begasung von Kohlenwasserstoffen unter Verwendung von Sinterplatten. Schügerl et al. [27] sowie Oels et al. [28] stellten dies ebenfalls bei Gasgehaltsmessungen in wäßrigen Lösungen von Alkoholen und Salzen fest ($n = 1,18$). Im heterogenen Strömungsbereich variiert der Wert des Exponenten zwischen $0,4$ und $0,7$.

Komplexer ist der Einfluß des Gasverteilers und der physikalischen Eigenschaften des Stoffsystems auf den Gasgehalt. In den schon angeführten Arbeiten von Schügerl et al. [27] und Oels et al. [28] wurde der Einfluß des Begasertyps untersucht. Der Gasgehalt steigt dabei in Richtung der folgenden Reihe: Lochplatte < Sinterplatte < Injektor-düse < Ejektordüse. Die erzielten Ergebnisse wurden anhand der koaleszenzhemmenden bzw. -fördernden Eigenschaften der eingesetzten Medien erklärt.

Das Koaleszenzverhalten der Blasen hängt von Stoffeigenschaften wie Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung ab. Aufgrund zahlreicher Untersuchungen läßt sich angeben, daß es in hochviskosen Newtonschen und nicht-Newtonschen Medien zu einer starken Koaleszenz kommt. Schumpe [29] stellte Meßergebnisse mit Carbmethoxy-Cellulose-Lösungen (CMC), einer nicht-Newtonschen Flüssigkeit, vor. Demnach fördert steigende Viskosität die Blasenkoaleszenz. Ab

einer Viskosität von $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ist jedoch der Gasgehalt unabhängig von dieser Größe. Auch in diesen Fällen hat der verwendete Gasverteiltertyp einen erheblichen Einfluß auf die Struktur des Gasgehalts. Das Begasen mittels feinporiger Gasverteiler führt zu bedeutend größeren Gasgehalten und Phasengrenzflächen. Bei niederviskosen Medien ist der Einfluß der Oberflächenspannung zu berücksichtigen. Durch Zusatz von oberflächenaktiven Substanzen und Elektrolyten wurde deren Auswirkung auf das Koaleszenzverhalten geprüft (Schügerl et al. [27, 28], Zlokarnik [30, 31, 32]). Nach einer von Deckwer [33] entwickelten Vorstellung, haben Ionen eine Tendenz von der Phasengrenzfläche der Blasen in deren Kern zu diffundieren. Dieser Ionentransport bedarf aber einer gewissen Zeit, so daß die koaleszenzhemmende Wirkung von Elektrolyten besonders dann ausgeprägt ist, wenn die Lebensdauer der Blasen kurz ist. Dies ist in begasten Rührkesseln der Fall, bei denen durch das Rühren eine ständige Neuverteilung des Gases erfolgt. Deshalb findet auch Zlokarnik beim Zusatz von Elektrolyten erhöhte Gasgehalte und dementsprechend hohe Stoffaustauschraten. Schügerl et al. dagegen beobachten solch eine Wirkung in hohen Blasensäulen kaum. Wegen der relativ langen Verweilzeit der Blasen kommt es infolge der Ionendiffusion zu einer Verarmung des Zusatzstoffes an der Phasengrenzfläche. Damit besteht kein signifikanter Unterschied in der Zusammensetzung der Phasengrenzfläche der reinen und elektrolythaltigen Flüssigkeit was sich in der Größe des Gasgehalts niederschlägt.

Die gleichen Autoren untersuchten auch den Einfluß des Zusatzes von Alkoholen auf wäßrige Medien. Dieser beruht auf der Anreicherung von Alkoholmolekülen an der Phasengrenzfläche. Der hydrophobe Alkylrest orientiert sich in Richtung der unpolaren Gasphase, wodurch es zur Ausbildung einer Dipolschicht an der Phasengrenzfläche kommt, die die Ursache der koaleszenzhemmenden Wirkung ist. Auch in diesen Fällen hat die Gasverteilerart einen nennenswerten Einfluß auf den Gasgehalt. Bei feinporigen Gasverteilern

entstehen kleinere Primärblasen, deren geringere Aufstiegs-
geschwindigkeiten das Einsetzen der koaleszenzhemmenden
Wirkung des Zusatzstoffes ermöglichen. Schügerl et al. [27,
28] beschrieben den Gasgehalt in den untersuchten Modell-
medien unter Verwendung verschiedener Gasverteiler mit
Hilfe folgender Beziehung

$$\epsilon_G = 0,91 \text{ Fr}^{1,19}, \quad (2.1.2)$$

wobei

$$\text{Fr} = \frac{u_G}{\sqrt{g \cdot d_S}}. \quad (2.1.3)$$

Wegen der Abhängigkeit des Gasgehalts vom Sauter-Durchmes-
ser in Gl. (2.1.2) ist es nicht möglich dessen Wert aus
den Betriebsbedingungen und Stoffeigenschaften abzuschätzen.
Die Bestimmung des Sauter-Durchmessers ist allerdings auf-
wendiger als die des Gasgehalts, so daß diese Beziehung nur
begrenzt anwendbar ist.

In einer neueren Arbeit von Öztürk et al. [34] wurden um-
fangreiche Meßergebnisse für organische Medien vorgestellt.
Im Rahmen dieser Arbeit wurden Gasgehalte und volumenbe-
zogene Stoffübergangszahlen für reine organische Flüssig-
keiten sowie Mischungen bestimmt. Es wurde der Einfluß der
Flüssigkeits- und der Gaseigenschaften (insgesamt ca. 50
Stoffsysteme) untersucht. Die Autoren stellten fest, daß
die Gasanteile mit steigender Gasdichte zunehmen, mit den
Gasviskositäten aber nicht korrelierbar sind. Sie ver-
glichen die erzielten Meßergebnisse mit den in der Litera-
tur vorhandenen Korrelationen, und stellten fest, daß die
Beziehungen von Akita und Yoshida [21] und Hikita et al.
[24] (vgl. Tabelle 2.1) die Gasanteile mit nur etwa 11 %
mittleren Fehler beschreiben. Die Anwendbarkeit von be-
kannten Korrelationen, die eigentlich zur Beschreibung des
Gasgehalts in wäßrigen Medien erstellt wurden, ist also
möglicherweise auch auf organische Stoffsysteme übertrag-
bar.

Tabelle 2.1: Einige Korrelationen zur Bestimmung des Gasgehalts

System	Betriebsbedingungen	Vergleichende Korrelation	Autor
Luft - Wasser	$u_G = 0,003 - 0,4 \text{ m/s}$	$\frac{\epsilon_G}{(1 - \epsilon_G)^4} = C \left(\frac{g \cdot d_R^2 \cdot \rho_L}{\sigma} \right)^{1/8}$ $\cdot \left(\frac{g \cdot d_R}{v_L^2} \right)^{3/12} \cdot \left(\frac{u_G}{\sqrt{g \cdot d_R}} \right)$	Akita und Yoshida [21]
Luft - Glykol Lsg.	$u_L = 0 - 0,044 \text{ m/s}$		
Luft - Methanol	$d_R = 0,152 - 0,6 \text{ m}$		
O ₂ - Wasser	$H_O = 1,26 - 3,5 \text{ m}$		
He - Wasser	GV: Begasungsrohr		
CO ₂ - Wasser	$d_O = 0,5 \text{ mm}$	$C = 0,2 \text{ für reine Flüssigkeiten und Nichtelektrolyte}$ $C = 0,25 \text{ für Elektrolyte}$	Kumar et al. [22]
$v_L = 800 - 1600 \text{ kg/m}^3$			
$\mu_L = 0,58 - 21,1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$			
$\sigma = 0,0214 - 0,0728 \text{ N/m}$			
Luft - Wasser	$u_G = 0,0014 - 0,14 \text{ m/s}$		
Luft - Glycerin Lsg.	$d_R = 0,05 \text{ und } 0,1 \text{ m}$	$\epsilon_G = 0,728 U - 0,485 U^2$ $+ 0,0975 U^3$ $U = u_G \left[\frac{\rho_L^2}{\sigma(\rho_L - \rho_G)g} \right]^{1/4}$	Bach und Pilhofer [23]
Luft - Kerosine	GV: Lochplatte		
$\rho_L = 800 - 1100 \text{ kg/m}^3$	$d_O = 0,87 - 3,09 \text{ mm}$		
$\mu_L = 0,9 - 11,5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$			
$\sigma = 0,0312 - 0,072 \text{ N/m}$			
Luft - Alkohole	$u_G = 0 - 0,1 \text{ m/s}$	$\frac{\epsilon_G}{(1 - \epsilon_G)^4} = 0,115 \left[\frac{u_G^3 \cdot \rho_L}{\mu_L g(\rho_L - \rho_G)/\rho_L} \right]^{0,23}$	Hikita et al. [24]
Luft - chlorierte Kohlenwasserstoffe	$d_R = 0,1 \text{ m}$		
	$H_O = 1,2 \text{ m}$		
	GV: Lochplatte		
	$d_O = 0,5 \text{ mm}$		
Verschiedene Gase (Luft, H ₂ , CO ₂ , CH ₄ , C ₃ H ₈ , N ₂) - Wasser	$u_G = 0,042 - 0,38 \text{ m/s}$	$\epsilon_G = 0,672 f \left(\frac{u_G \cdot \mu_L}{\sigma} \right)^{0,578}$ $\cdot \left(\frac{\mu_L \cdot g}{\rho_L \cdot \sigma} \right)^{-0,131} \cdot \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{0,062} \cdot \left(\frac{\mu_G}{\mu_L} \right)^{0,107}$	
Luft - org. Flüssigkeiten	$d_R = 0,1 \text{ m}$		
Luft - Elektrolytlösungen	$H_O = 0,65 \text{ m}$		
	GV: Begasungsrohr		
	$d_O = 11 \text{ mm}$		
$\rho_L = 790 - 1170 \text{ kg/m}^3$		$f = 1 \text{ für Nichtelektrolyte}$ $f = 10^{0,0414} \text{ für Ionenstärke (I)}$ $I < 1 \text{ g-Ion/l}$ $f = 1,1 \text{ für } I > 1 \text{ g-Ion/l}$	
$\mu_L = 0,9 - 17,8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$			
$\sigma = 0,229 - 0,0796 \text{ N/m}$			
$\rho_G = 0,84 - 1,84 \text{ kg/m}^3$			

2.2 Gas/Flüssig-Phasengrenzfläche

Der Blasendurchmesser (d_B) ist zusammen mit dem Gasgehalt (ϵ_G) maßgebend für die zur Verfügung stehende Stoffaustauschfläche. Je nach Blasendurchmesser ergeben sich verschiedene Qualitäten der Austauschflächen. Nach Kölbel et al. [35] haben Blasen bis zu einem Durchmesser von 1 mm streng kugelförmige Gestalt, bei größeren Durchmessern sind es Rotationsellipsoide und ab 5 mm Durchmesser handelt es sich um Kugelkalotten. Blasen, deren Durchmesser klein ist, verfügen über eine starre Oberfläche, die kleine Stoffaustauschraten aufweist. Dagegen lassen Blasen größeren Durchmessers mit einer beweglichen und oszillierenden Oberfläche hohe Turbulenzen zu, was hohe Stoffaustauschraten bewirkt. Es stehen zahlreiche Meßmethoden zur Ermittlung des Blasendurchmessers bzw. der Blasengrößenverteilung zur Verfügung. Sie lassen sich wie folgt einteilen:

- Photographische Verfahren: Durch Auswertung der Blasenphotographien wird der Sauter-Durchmesser neben der Blasengrößenverteilung bestimmt. Von Nachteil ist, daß nur der Blasendurchmesser der Kleinblasen bestimmt werden kann, da sich nur diese Blasen in der Wandzone aufhalten.
- Messungen mit Leitfähigkeits- bzw. Lichtstreuonden: Die Anwesenheit von Gas oder Flüssigkeit wird anhand unterschiedlicher Leitfähigkeiten bzw. Brechungsindices registriert [36]. Neben der Größenverteilung ist auch die Verteilung der Aufstiegsgeschwindigkeiten, die Blasenfrequenz und der lokale Gasgehalt ermittelbar.
- Elektrooptische Verfahren: Durch Absaugen der Dispersion mittels einer Kapillare wird eine Pfropfenströmung erzeugt. Beim Durchgang der Gasphase durch zwei Lichtschranken kommt es aufgrund der erhöhten Streuung zu einer Intensitätsminderung des durchtretenden Lichtes. Aus dem bekannten Kapillardurchmesser und den Meßsignalen läßt sich das Blasenvolumen bestimmen [37, 38].

Die spezifische Phasengrenzfläche (a)' wird aus der Summe aller Blasenflächen im Probevolumen (V) errechnet:

$$a = \frac{\sum_i N_i \pi d_i^2}{V} \quad (2.2.1)$$

Durch Erweitern mit der Summe der Blasenvolumina ($\sum_i N_i \frac{1}{6} \pi d_i^3$) und Einführen des relativen Gasgehalts ϵ_G folgt

$$a = 6 \epsilon_G \frac{\sum_i N_i d_i^2}{\sum_i N_i d_i^3} \quad (2.2.2)$$

Der Sauter-Durchmesser, der dem Durchmesser einer Kugel entspricht, die das gleiche Volumen/Oberflächen-Verhältnis besitzt wie die gesamte Dispersion, ist folgendermaßen definiert:

$$d_S = \frac{\sum_i N_i d_i^3}{\sum_i N_i d_i^2} \quad (2.2.3)$$

Durch Substitution in Gl. (2.2.2) ergibt sich

$$a = \frac{6 \epsilon_G}{d_S} \quad (2.2.4)$$

Mit Gl. (2.2.4) läßt sich die spezifische Phasengrenzfläche aus der Häufigkeitsverteilung der Blasendurchmesser und dem relativen Gasgehalt errechnen.

Neben den vorgestellten physikalischen Methoden, die lokale Phasengrenzflächen liefern, werden auch chemische Methoden angewandt. Diese ermöglichen die Bestimmung der über das gesamte Reaktorvolumen gemittelten Werte. Bei den chemischen Verfahren wird für eine geeignete Modellreaktion, die schnell im Vergleich zum Stoffübergang verlaufen muß ($Ha > 3$), der Umsatz bestimmt. Anschließend wird anhand von

kinetischen Parametern, der Löslichkeiten sowie der Diffusionskoeffizienten, die Phasengrenzfläche errechnet. Zu derartigen Modellreaktionen gehören beispielsweise die Absorption von Sauerstoff in Na_2SO_3 -Lösungen sowie CO_2 -Absorption in Laugen. Der wesentliche Nachteil der chemischen Methoden liegt jedoch darin begründet, daß sie stets auf ein spezifisches Stoffsystem bezogen sind. Es ist damit zwar möglich, einen Vergleich verschiedener Gas/Flüssig-Reaktoren bezüglich der Phasengrenzfläche durchzuführen, der Einfluß der Stoffeigenschaften wird aber nicht berücksichtigt. Dadurch ist die Übertragung der Ergebnisse auf andere Stoffsysteme problematisch.

Angeichts der Vielzahl von Meßverfahren wurden systematische Untersuchungen durchgeführt [39], die durch gleichzeitige Anwendung verschiedener Meßtechniken Vergleiche der ermittelten Phasengrenzflächen ermöglichten. Es zeigte sich, daß schon innerhalb der chemischen Methoden systematische Abweichungen zu beobachten sind. Noch drastischere Unterschiede ergeben sich beim Vergleich physikalischer und chemischer Meßverfahren. Diese Unterschiede hängen von folgenden Größen ab [19]:

- Den Eigenschaften des Reaktionssystems,
- der Blasengröße,
- der Verweilzeit der Blasen in der Gas/Flüssig-Dispersion und
- der Varianz der τ/d_B -Werte.

Schumpe et al. [39] beispielsweise zeigten, daß bei Anwendung der Sulfit-Oxidation und der photographischen Methode enorme Diskrepanzen der ermittelten Phasengrenzflächen zu beobachten sind. Sie schlußfolgerten daraus, daß die photographische Methode bei hohen Gasdurchsätzen ungeeignet ist. Dennoch wird diese Methode häufig angewandt. Anhand photographisch ermittelter Phasengrenzflächen in den Bereichen $3 \leq u_G \leq 30 \text{ cm/s}$, $10 \leq d_R \leq 30 \text{ cm}$ und $1 \leq \frac{H_2}{d_R} \leq 3$ bei An-

wendung eines Ring- bzw. Kreuzbegasers für verschiedene Stoffsysteme haben van Dierendonck et al. [40] folgende Beziehung aufgestellt:

$$a = \frac{6}{C} \left(\frac{\sigma}{\rho_L \cdot g} \right)^{-1/2} \left(\frac{\mu_L \cdot u_G}{\sigma} \right)^{1/4} \left(\frac{\rho_L \cdot \sigma^3}{g \cdot \mu_L} \right)^{1/8} \epsilon_G, \quad (2.2.5)$$

wobei $C = 2,5$, mit Ausnahme von Elektrolytlösungen ($C = 1,45$) ist.

Auch Akita und Yoshida [41] schlugen eine Korrelation vor, die die Phasengrenzfläche für Blasen in Blasensäulen des Durchmessers 7,7 - 15 cm im Bereich der Gasgeschwindigkeiten $u_G < 5$ cm/s und unter Einsatz einfacher Gasverteiler (Lochplatten, Einsteckrohre) beschreibt:

$$a \cdot d_R = 0,23 \left(\frac{g \cdot d_R^2 \rho_L}{\sigma} \right)^{1/2} \left(\frac{g \cdot d_R^3 \rho_L^2}{\mu_L^2} \right)^{0,12} \left(\frac{u_G^2}{g \cdot d_R} \right)^{0,06} \epsilon_G. \quad (2.2.6)$$

Unter Berücksichtigung der Daten anderer Autoren (insgesamt 223 Datenpaare) stellten Gestrich und Krauss [42] eine der Form nach einfachere Beziehung vor

$$a = 26 \left(\frac{H}{d_R} \right)^{-0,3} K^{-0,002} \epsilon_G. \quad (2.2.7)$$

K ist dabei die Flüssigkeitskennzahl, die wie folgt definiert ist

$$K = \frac{\rho_L \cdot u_G^2}{3 \cdot \mu_L^4}. \quad (2.2.8)$$

Diese Beziehung bringt die richtige Proportionalität zu ϵ_G zum Ausdruck. Durch Einbeziehung des Schlankheitsgrades (H_2/d_R) wird zusätzlich die auftretende Abnahme der Phasengrenzfläche aufgrund der Blasenkoaleszenz berücksichtigt.

Da sowohl die physikalischen als auch die chemischen Methoden zur Phasengrenzflächenbestimmung spezifischen Einschränkungen unterliegen, ist die Bewertung der vorgestellten Korrelationen äußerst schwierig.

2.3 Volumenbezogene Stoffübergangszahlen

Als Stoffübergang bezeichnet man einen Transportvorgang, in dem eine Komponente vom Kern einer Phase zur Phasengrenzfläche transportiert wird. Die treibende Kraft ist die Konzentrationsdifferenz zwischen der Konzentration im Kern der Phase und an der Phasengrenzfläche (Abb. 2.3.1). Die Proportionalitätskonstante zwischen dem Stofffluß (j) und der Konzentrationsdifferenz wird Stoffübergangskoeffizient (k) genannt. Wichtiger aber ist der Stoffdurchgang. Darunter versteht man einen Transportvorgang, während dessen eine Komponente aus dem Kern einer Phase in den Kern der zweiten Phase übergeht. Dabei setzt sich z.B. der flüssigkeitsseitige Stoffdurchgangskoeffizient (K_L) additiv aus dem flüssigkeitsseitigen und gasseitigen Stoffübergangskoeffizienten zusammen

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{Hek_G} \quad (2.3.1)$$

Für die meisten Gas/Flüssig-Systeme läßt sich zeigen, daß der Widerstand des Stofftransports hauptsächlich auf der flüssigen Seite liegt, und daß der gasseitige Widerstand vergleichsweise klein ist. Damit vereinfacht sich die Gleichung für den Stofffluß des Stoffdurchganges

$$j = K_L (c_L^* - c_L) \quad (2.3.2)$$

zur

$$j = k_L (c_L^* - c_L). \quad (2.3.3)$$

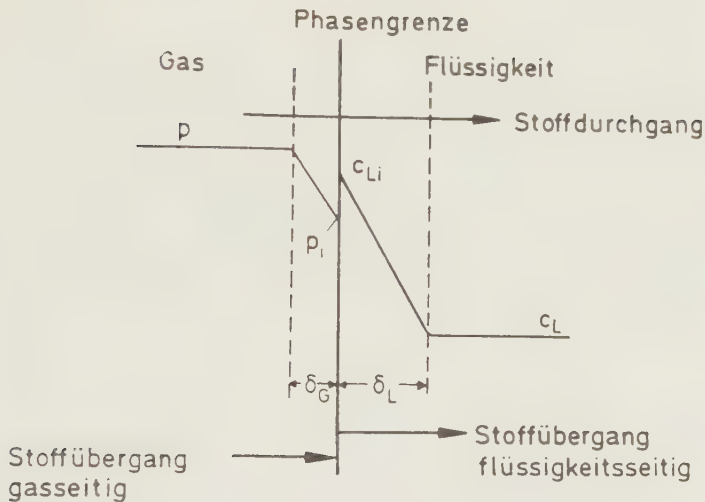


Abb. 2.3.1: Konzentrationsverlauf im Zweifilmmmodell. Stoffdurchgang bei Absorption

Zu den Stoffaustauschvorgängen kommt in realen Fällen eine meist in der flüssigen Phase ablaufende Reaktion hinzu, in deren Folge die Kernkonzentration (c_L) herabgesetzt wird und damit die treibende Konzentrationsdifferenz (Gl. 2.3.2) größer wird. Ist der Gesamtprozeß reaktionskontrolliert, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist im Vergleich zum Stofftransport klein, bleibt der Stoffübergangskoeffizient unverändert. Ist aber die Absorptionsrate von einer im Vergleich zum Stofftransport schnellen Reaktion begleitet, ändert sich auch der Stoffübergangskoeffizient. Diese Erhöhung der Absorption wird durch die Einführung des Be-

schleunigungsfaktors (E) berücksichtigt. Führt man nach Danckwerts [43] die auf das Volumen der flüssigen Phase bezogene Absorptionsrate ($R_A a$) ein, so läßt sich diese folgendermaßen definieren:

$$R_A a = E k_L a (c_L^* - c_L). \quad (2.3.4)$$

Viele Prozesse, die in Blasensäulen durchgeführt werden, sind reaktionskontrolliert ($E = 1$). Die volumenbezogene Stoffübergangszahl ($k_L a$) ist als das Produkt aus dem flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizient (k_L) und der auf das Dispersionsvolumen bezogenen Phasengrenzfläche (a) definiert [19]. Die auf das Volumen bezogene Stoffaustauschrate ist gerade in Blasensäulen experimentell wesentlich leichter zu bestimmen, als diejenigen die sich auf die Phasengrenzfläche bezieht.

Für zahlreiche Stoffsysteme sind in der Literatur Ergebnisse von Stoffaustauschmessungen zu finden. Vor der Diskussion dieser Ergebnisse sei ein wichtiger Aspekt erwähnt, der bei der Interpretation von Meßergebnissen von Bedeutung ist. Bei Annahme idealer Vermischung (Rührkesselverhalten) bekommt man maximale $k_L a$ -Werte. Wird dagegen Strömungsrohrcharakteristik angenommen, sind die errechneten $k_L a$ -Werte minimal. Nach Deckwer [19] stellen die Unsicherheiten bei der Formulierung des Vermischungsgrades die wesentliche Ursache der Streuung der vorhandenen Daten dar.

Die volumenbezogene Stoffübergangszahl ist von folgenden Parametern abhängig

- der Gasgeschwindigkeit,
- den physikalischen Eigenschaften des Stoffsystems,
- der Art der Gasverteilung und
- dem Säulendurchmesser (von einem nennenswerten Einfluß auf den $k_L a$ -Wert, wird nur im Falle von $d_R < 15$ cm berichtet, ansonsten ist der Einfluß zu vernachlässigen).

Den Einfluß der Gasgeschwindigkeit auf den Stoffübergang beschrieben Deckwer et al. [33] mit Hilfe einer einfachen Korrelation

$$k_L a = b \cdot u_G^n, \quad (2.3.5)$$

in der b und n empirische Konstanten sind. Der Exponent n ist weitgehend von der Art des Gasverteilers und der Zusammensetzung der Flüssigkeit unabhängig und variiert im Bereich 0,78 - 0,82 (zur Auswertung wurde das axiale Dispersionsmodell (ADM) herangezogen). Der Parameter b dagegen beinhaltet Eigenschaften der Flüssigkeit. Tabelle 2.2 zeigt einige weitere, teilweise für organische Medien geeignete, empirische Korrelationen zur Beschreibung des $k_L a$ -Wertes. Die von Akita und Yoshida [21] stammende Korrelation beruht auf Messungen in Blasensäulen verschiedenen Durchmessers. Allerdings wurden die Messungen zum größten Teil in Wasser bzw. wäßrigen Lösungen durchgeführt und unter der Annahme von Rührkesselverhalten ausgewertet. Eine Erweiterung dieser Korrelation schlugen Hikita et al. [44] vor. Ihre Beziehung berücksichtigt zusätzlich den Einfluß der Gaseigenschaften auf die Größe des $k_L a$ -Wertes. Wiederum aber wurde der Hauptteil der Messungen in wäßrigen Medien durchgeführt. Erst das umfangreiche Datenmaterial für organische Medien von Öztürk et al. [34] und deren Versuch ihre Ergebnisse mit den Gleichungen von Akita und Yoshida sowie Hikita et al. (vgl. Tab. 2.2) zu beschreiben, zeigten die begrenzte Anwendbarkeit dieser Beziehungen. Daher erstellten die Autoren eine neue Kenngrößengleichung, die auf der Akita-Yoshida-Korrelation basiert. Die wesentlichen Modifikationen sind die Einführung des Dichteverhältnisses der Phasen, die Berücksichtigung des Blasendurchmessers als charakteristische Größe sowie die Anwendung eigener Meßwerte der Diffusionskoeffizienten. Die so formulierte Gleichung beschreibt die ca. 400 Datenpaare mit einem mittleren Fehler von 13,3 %.

Tabelle 2.2: Einheitengleichungen zur Bestimmung der k_L -Werte

System	Reaktionsbedingungen	Vorgeschlagene Korrelation	Autor
Luft - Wasser	$u_G = 0,003 - 0,4$ m/s	$\left(\frac{k_L a}{D_L} \right)^2 = 0,6 \left(\frac{u_G}{D_L} \right)^{0,5} \cdot \left(\frac{g \cdot d_R^2 \cdot \rho_L}{\sigma} \right)^{0,62}$ $\cdot \left(\frac{g \cdot d_R}{v_L} \right)^{3,0,31} \cdot \epsilon_G^{1,1}$	Akita und Yoshida [21]
Luft - Glykol und wäßrige Lsg.	$u_L = 0,0 - 0,44$ m/s		
Luft - Methanol und wäßrige Lsg.	$d_R = 0,152 - 0,6$ m		
O ₂ - Wasser	$H_O = 0,126 - 0,35$ m		
He - Wasser	$\rho_L = 800 - 1600$ kg/m ³		
CO ₂ - Wasser	$\mu_L = 0,58 - 21$ mPa · s	$k_L a = \frac{14,9 \cdot g \cdot f \left(\frac{u_G^2}{D_L} \right)^{1,76}}{u_G}$ $\cdot \left(\frac{\mu_L \cdot g}{v_L \cdot \sigma} \right)^{-0,248} \cdot \left(\frac{\mu_G}{\mu_L} \right)^{0,243}$ $\cdot \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{-0,604}$	Hikita et al. [34]
Verschiedene Gase (Luft, H ₂ , O ₂ , CH ₄ , CO ₂) - Wasser	$u_G = 0,042 - 0,38$ m/s		
Luft - Elektrolytlösungen	$d_R = 0,10 - 0,19$ m		
Luft - Methanollösungen	$H_O = 0,13 - 0,22$ m		
	$\rho_L = 998 - 1230$ kg/m ³		
	$\mu_L = 0,8 - 11$ mPa · s	$f = 1$ für Nichtelektrolyte $f = 10,0681$ für $I < 1$ val/l $f = 1,114 + 0,00011 \cdot I$ für $I > 1$ val/l	
	$\gamma = 0,025 - 0,082$ N/m		
	$D_L = 4,6 - 26$ m ² /s		
Verschiedene Gase (Luft, H ₂ , N ₂ , He, CO ₂) - 17 organische Flüssigkeiten	$t_k = 0,95$ s		
5 inhärente Mischungen	$H_O = 0,85$ m		
17 eingestellte Mischungen	$Sh = 1,6 \cdot 10^1 - 9,7 \cdot 10^2$	$Sh = 0,62 Sc^{0,5} Bo^{0,25} Ga^{0,25}$ $\cdot Fr^{0,68} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{0,04}$	
	$Sc = 3,2 \cdot 10^1 - 1,5 \cdot 10^5$		
	$Bo = 1,2 - 5,4$		
	$Ga = 8,3 \cdot 10^2 - 1,5 \cdot 10^6$		
	$Fr = 4,3 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-1}$		

Die Abhängigkeit des k_{La} -Wertes von der Art des Gasverteilers ist auf dessen Beeinflussung der Phasengrenzfläche zurückzuführen, die in Kap. 2.1 und 2.2 diskutiert wurde.

2.4 Gasphasendispersion

Das Auftreten von Blasen mit unterschiedlicher Aufstiegs- geschwindigkeit, sowie die Blasenkoaleszenz bzw. der Blasenzerfall, sind die wichtigsten Ursachen der Gasphasen- dispersion. Im heterogenen Betriebszustand, wo neben den schnell aufsteigenden Blasen auch kleine, langsam aufstei- gende Blasen vorhanden sind, erwartet man, daß die Gaspha- sendispersion besonders ausgeprägt ist. Durch die in diesem Betriebszustand auftretende Zirkulationsströmung der flüs- sigen Phase wird ein Teil der Kleinblasen entgegen der Auf- triebskraft transportiert, was die Dispersion zusätzlich vergrößert. Die Koaleszenz- und Zerfallsvorgänge, die in Blasenschwärmen stattfinden, sind durch ausgeprägte Wechsel- wirkungen zwischen den Blasen verursacht.

Das Verweilzeitverhalten der Gasphase wurde erstmals von Kölbel et al. [45, 46] untersucht. Diboun und Schügerl [47] ermittelten axiale und radiale Dispersionskoeffizien- ten bei verschiedenen Gasgeschwindigkeiten. Sie zeigten, daß die radialen Koeffizienten vernachlässigbar sind. Towell und Ackermann [48] führten Untersuchungen in in- dustriellen Blasensäulen durch, anhand derer und unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Kölbel et al. [45] sowie Carleton et al. [49] sie eine dimensionsbehaftete Korrelation Gl. (2.4.1) erstellten, in der d_R in cm, u_G in cm/s und E_G in cm^2/s anzugeben sind

$$E_G = 0,2 d_R^2 u_G. \quad (2.4.1)$$

Mangartz und Pilhofer [50] dagegen stellten fest, daß nicht die Gasgeschwindigkeit, sondern die Aufstiegs- geschwindigkeit der Blasen im Schwarm (u_B) der eigentliche Korrela-

tionsparameter ist. Sie stellten eine Gleichung vor (2.4.2), die die eigenen Meßergebnisse und die verschiedener Autoren gut beschreibt

$$E_G = 5 \cdot 10^{-4} d_R^{1,5} u_B^3 \quad (2.4.2)$$

Auch diese ist dimensionsbehaftet, wobei E_G in cm^2/s , d_R in cm und u_B in cm/s einzusetzen ist.

Field und Davidson [51] führten Untersuchungen in einer industriellen Blasensäule ($d_R = 3,2 \text{ cm}$, $H = 18,9 \text{ cm}$) durch und schlugen aufgrund ihrer Messungen eine modifizierte Form der Beziehung von Mangartz-Pilhofer vor:

$$E_G = 9,36 \cdot 10^{-5} d_R^{1,33} u_B^{3,56} \quad (2.4.3)$$

Der Reaktordurchmesser und die Aufstiegsgeschwindigkeit der Blasen im Schwarm haben sich somit als die wesentlichen Einflußgrößen der Gasphasendispersion erwiesen.

Molerus und Kurtin [52, 53] stellten eine andere Vorgehensweise zur Auswertung der Verweilzeitmessungen in Blasensäulen vor. Die Verweilzeitverteilungsdichtefunktion beschrieben sie mittels einer nullpunktverschobenen logarithmischen Normalverteilung. Durch sinngemäße Übertragung der gültigen Widerstandsgesetze für eine Kugel einer Wirbelschicht auf den Blasenauftstieg im homogenen Strömungsbereich wurden Zustandsdiagramme erstellt. Für den homogenen Strömungsbereich läßt sich die mittlere Blasengröße aus den Gasgehalten sowie der Leerrohrgeschwindigkeit der Gas- und Flüssigphase errechnen. Für den heterogenen Strömungsbereich dagegen wurde ein Strömungsmodell vorgestellt, mit Hilfe dessen der relative Gasgehalt in Klein- und Großblasenanteil aufgeteilt wird. Dadurch ist es möglich aus dem gemessenen Gasgehalt in Abhängigkeit vom Gasdurchsatz die Blasengröße der Kleinblasen sowie die mittleren Verweilzeiten beider Blasenklassen vorauszuberechnen.

3. Problemstellung

Zur Dimensionierung und Maßstabsvergrößerung von Blasen-säulen sind aufgrund der einfachen Bauweise, die komplexe hydrodynamische Verhältnisse bedingt, relativ aufwendige Reaktormodelle notwendig. Eines der Kernprobleme stellt dabei die Abschätzung einer Reihe von Auslegungsparameter dar. Die Unsicherheiten der Parameter-Abschätzung sind besonders bei den sogenannten "sich selbst einstellenden" Größen ausgeprägt. Über den Stoffaustausch, die Phasenanteile und die Dispersion der Flüssigphase liegt für Wasser bzw. wäßrige Medien ein ausreichendes Datenmaterial vor. Das ist jedoch nicht der Fall für die Vielzahl von Reaktionen, die in organischen Medien und Gemischen organischer Verbindungen durchgeführt werden.

Anliegen dieser Arbeit ist daher hier u.a. einen Beitrag zu leisten, in dem Messungen mit typischen und weit verbreiteten organischen Medien durchgeführt wurden. Dabei wurden die Messungen in einer Technikumsanlage durchgeführt, um die daraus abgeleiteten Kenndaten auch im Fall einer Maßstabsvergrößerung verwenden zu können. Ein wesentlicher Zielpunkt der vorliegenden Arbeit sollte die simultane Ermittlung mehrerer Kenngrößen in der gleichen Anlage für verschiedene Stoffsysteme sein. Dabei wurde die Gasgeschwindigkeit über einen weiten Bereich variiert, um alle auftretenden Strömungsbereiche zu erfassen. Damit wird angestrebt, ein weitgehend konsistentes Bild über die Hydrodynamik und die Stoffaustauschprozesse in Blasensäulen bei Vorliegen organischer Medien zu erhalten.

4. Experimentelle Arbeiten

4.1 Versuchsanordnung

Die Messungen wurden in einer Anlage durchgeführt, die schematisch in Abbildung 4.1 dargestellt ist.

Hauptbestandteile der Anlage sind eine Absorptions- (A) und eine Regenerationssäule (B). Beide Säulen sind aus Glas gefertigt (Fa. Schott) und haben einen Innendurchmesser von 15 cm und eine Höhe von 4,3 m.

Die Flüssigkeit aus der thermostatisierten Vorratskugel, wurde mit Hilfe einer Kreiselpumpe über ein Rotameter in die Absorptionssäule gefördert. Die Absorptionssäule konnte wahlweise mit einer Lochplatte (7 Bohrungen von 2,3 mm Durchmesser) oder mit einer Sinterplatte (mittlere Porengröße 0,2 mm) als Gasverteiler ausgestattet werden.

Entlang der Säule (A) befinden sich 18 horizontal angebrachte Seitenstutzen, die der Messung des hydrostatischen Drucks und der Flüssigkeitsprobenahme dienen. Durch zusätzliche (neun) schräg angebrachte Stutzen konnte eine Sauerstoffelektrode und ein Temperaturmeßfühler eingebracht werden. Die Regenerationssäule (B) ist mit einer Sinterplatte (mittlere Porengröße 0,15 mm) als Gasverteiler ausgestattet. Beide Säulen sind miteinander verbunden. Luft wurde einer Druckluftleitung entnommen. Nach Passieren des Druckminderventils und des Ölfilters, wurde sie in den Sättiger geleitet. Als Sättiger wurde eine Blasen säule aus Glas mit einem Durchmesser von 10 cm und einer Höhe von 2,5 m eingesetzt. Der Sättiger wurde jeweils mit der zu vermessenden organischen Flüssigkeit gefüllt. Der gesättigte und mit Hilfe eines thermischen Massendurchflußreglers (Fa. Hi-Tec.) geregelte Luftstrom wurde im Gleichstrom mit der Flüssigkeit durch die Absorptionssäule geleitet. Der gesamte Gasstrom wurde durch einen Kühler und Kaltabscheider geführt, bevor er die Anlage verließ. Die Messung des relativen Gasgehalts erfolgte über 6 aus sen angebrachte Steigrohre, die mit Hilfe der vorhandenen

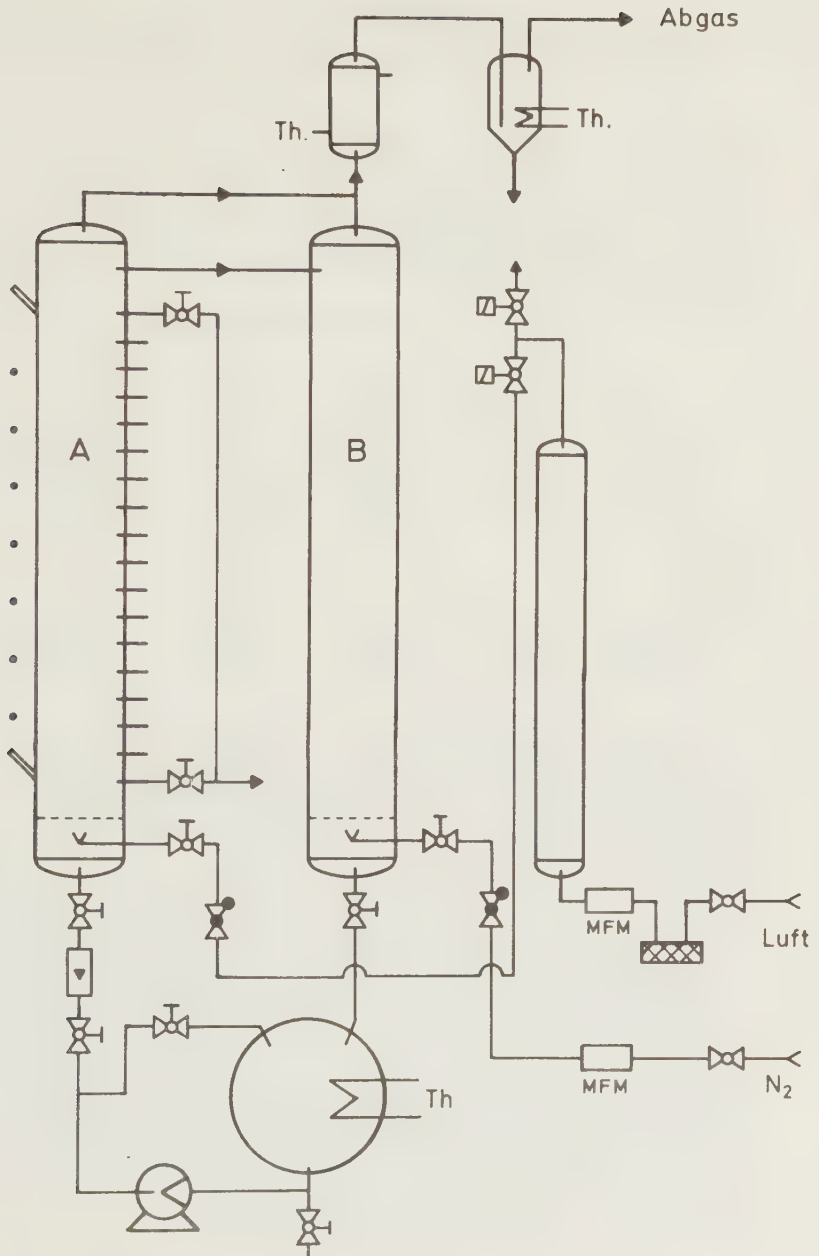


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der Gesamtapparatur

Seitenstützen der Absorptionssäule das Ablesen des statischen Drucks ermöglichten.

4.2 Meßprogramm

Als flüssige Phasen wurden Wasser, Methanol, Toluol und Ligroin eingesetzt. Eine Übersicht über die physikalischen Eigenschaften dieser Flüssigkeiten gibt Tabelle 4.1.

Tab. 4.1: Physikalische Eigenschaften der Flüssigkeiten bei 20°C

Flüssigkeit	ρ_L $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$10^3 \mu_L$ $\text{Pa} \cdot \text{s}$	$10^3 \sigma$ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$	$10^9 D_L$ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Wasser	999	1,007	72,7	2,10
Methanol	790	0,586	22,2	3,48
Toluol	865	0,585	28,3	4,38
Ligroin (90 - 110°C)	714	0,470	20,4	3,55

Die Vermessung des Stoffsystems Wasser/Luft war aus Vergleichsgründen (bisherige Arbeiten, Literatur) und für einen sinnvollen Datenbezug erforderlich. In den durchgeführten Meßserien wurde die Gasgeschwindigkeit, die die wichtigste Einflußgröße darstellt, über einen weiten Bereich ($u_G = 1 - 18 \text{ cm/s}$) variiert. Damit wurde der homogene und heterogene Strömungsbereich weitgehend erfaßt und somit auch die für die Praxis relevanten Bedingungen. Folgende Daten wurden vermessen bzw. aus den Meßdaten erhalten:

- Gasgehalt (stationär und durch dynamische Entgasung), Klein- und Großblasenanteile, Aufstiegsgeschwindigkeiten der Klein- und Großblasen.
- Volumenbezogene Stoffübergangszahlen nach der dynamischen und (teilweise) stationären Methode.

- Dispersionskoeffizienten der flüssigen Phase durch optimierende Anpassung der nach der stationären Methode vermessenen O_2 -Profile.
- Dynamisch korrigierte Verweilzeitverteilungen der Gasphase, Dispersionskoeffizienten der Gasphase.
- Phasengrenzfläche und Sauter-Durchmesser (der Kleinblasen) durch Auswertung photographischer Aufnahmen.

4.3 Versuchsdurchführung

4.3.1 Bestimmung der Struktur des Gasgehalts

Die Bestimmung des Klein- und Großblasenanteils am Gasgehalt und deren Aufstiegsgeschwindigkeiten, erfolgte mittels dynamischer Entgasung (Dynamic Gas Disengagement Technique).

Diese Meßtechnik beruht auf folgendem Prinzip: Nach Abschalten der Gaszufuhr verfolgt man mit Hilfe einer Videokamera das Absinken der Dispersionshöhe. Die Aufnahmen wurden mit Hilfe einer Videokamera (Olympus VX-300-E) durchgeführt. Aufgezeichnet wurde hiermit:

- Die Dispersionshöhe beim stationären Begasen,
- der Abschaltzeitpunkt (der durch ein optisches Signal angezeigt wurde),
- das Sinken der Dispersionshöhe und
- die ruhende Flüssigkeitshöhe.

Die zeitliche Änderung der Dispersionshöhe wurde detailliert (25 Bilder/s) beobachtet und der zeitabhängige Zusammenhang erstellt.

Aus dem Kurvenverlauf (Dispersionshöhe vs. Zeit) kann man, wie noch gezeigt wird, die Klein- und Großblasenanteile, sowie deren Aufstiegsgeschwindigkeiten ermitteln.

Dynamische Entgasungsmessungen wurden für alle eingesetzten Flüssigkeiten durchgeführt, wobei sowohl der homogene als auch der heterogene Betriebsbereich erfaßt wurde. Die Gasgeschwindigkeit wurde im Bereich 0,5 - 20 cm/s variiert. Als Gasverteiler diente die Lochplatte, nur im Falle von Toluol und Ligroin wurde zusätzlich die Sinterplatte eingesetzt.

4.3.2 Bestimmung des Sauter-Durchmessers

Als einfach handzuhabende Meßmethode, wurde zur Ermittlung der Blasengrößenverteilung das photographische Verfahren benutzt. Die Photographien der Dispersion wurden durch die transparente Reaktorwand in einer Höhe von 1,9 m über den Gasverteiler aufgenommen. Um eine Verzerrung der Aufnahmen durch die gekrümmte Säulenwandung zu vermeiden, wurde durch einen an der Säule angebrachten wassergefüllten Kunststoffkasten photographiert (Abb. 4.2).

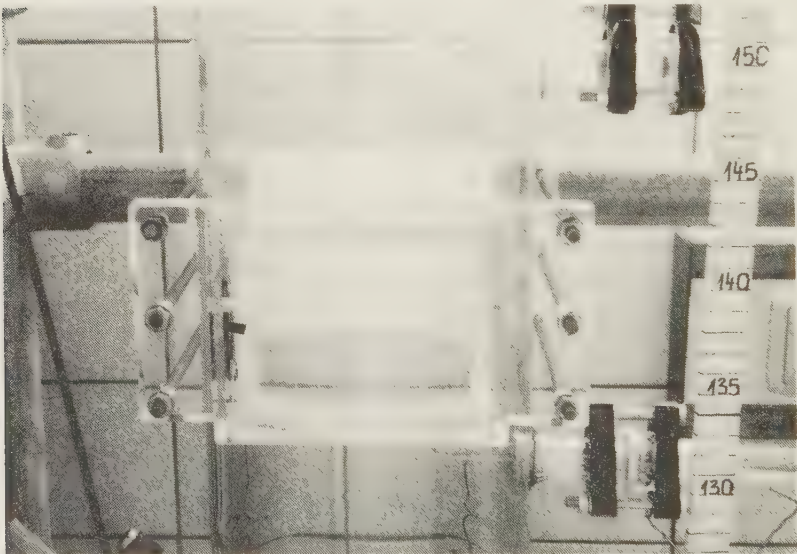


Abb. 4.2: Verwendeter Kunststoffkasten während des Photographierens

Als Maßstab, der mitphotographiert wurde, war ein rechteckiges Plastikstück auf der Säulenwandung befestigt. Photographiert wurde im Gegenlicht eines Blitzlichtgerätes mit einer Kleinbildkamera (Fa. Nikon), die mit einem Teleobjektiv und Zwischenringen ausgestattet war. Die vergrößerten Aufnahmen der Dispersion, wurden mit Hilfe eines Teilchengrößenanalysators (Fa. Zeiss, TGA 10) ausgewertet. Dabei wurde ein Lichtkreis der Projektionsfläche der Größe der einzelnen Blase angepaßt. Es wurden jeweils ca. 500 Blasen ausgezählt, um den Sauter-Durchmesser für einen Betriebszustand zu bestimmen. Alle Messungen wurden mit ruhender Flüssigkeit durchgeführt und die Gasgeschwindigkeiten betrugen 1 - 19 cm/s. Die photographischen Aufnahmen wurden sowohl beim stationären Betrieb als auch nach dem Abschalten der Gaszufuhr angefertigt. Als Gasverteiler diente bei allen vermessenen Flüssigkeiten die Lochplatte, nur bei Ligroin wurde zusätzlich die Sinterplatte als Gasverteiler eingesetzt.

4.3.3 Ermittlung von Stoffübergangszahlen

Zur Ermittlung der volumenbezogenen Stoffübergangszahlen wurde der rein physikalische Stoffaustausch zwischen der Gas- und Flüssigphase untersucht. Als austauschendes Gas wurde Sauerstoff aus Luft verwendet, dessen Fugazität in der flüssigen Phase mittels der polarographischen Elektrode (Fa. WTW/EO90), die nach dem Clark'schen Prinzip arbeitet [54], bestimmt wurde. Zwei Verfahren konnten zur Vermessung der Stoffübergangszahlen herangezogen werden. Bei der instationären Methode wurde durch die ruhende flüssige Phase solange Stickstoff durchgeleitet, bis die Flüssigkeit an Sauerstoff verarmt war bzw. die Elektrode einen stationären Wert anzeigte. Dann wurde auf Begasung mit Luft umgeschaltet und die O_2 -Konzentration auf halber Flüssigkeitshöhe gemessen. Die Anzeige der Elektrode wurde von einem Schreiber aufgezeichnet. Vor jeder Messung wurde die Zeitkonstante der Elektrode bestimmt, wobei nur Elektroden eingesetzt wurden deren Zeitkonstan-

te kleiner als 3,5 s waren. Die Versuchstemperatur betrug stets 20°C ($\pm 1^\circ\text{C}$), und die Gasgeschwindigkeit wurde zwischen 1 - 19 cm/s variiert. Eine Übersicht der durchgeführten Messungen gibt Tabelle 4.2.

Tab. 4.2: Übersicht über die durchgeführten Stoffübergangsmessungen nach der dynamischen Methode

Stoffsystem	Gasverteiler	H_2 , cm			
		55	140	235	320
Wasser/Luft	LP	+	+	+	+
Methanol/Luft	LP	+	+	+	+
	SP	-	-	+	-
Toluol/Luft	LP	+	+	-	+
	SP	+	+	-	-
Toluol/Helium	LP	+	-	-	+
Ligroin/Luft	LP	+	-	-	+
	SP	+	-	-	+

Im Falle von Toluol wurde eine Meßreihe durchgeführt, in der die volumenbezogene Stoffübergangszahl durch Desorption mit Helium bestimmt wurde. Während der Messungen verursachte die geringe Stabilität der Elektrodenmembran gegenüber den verwendeten organischen Medien (besonders beim Toluol) unerwünschte Unterbrechnungen. Durch Schutzmaßnahmen, wie Einwicklung im Teflonband wurde ein längeres Funktionieren der Elektrode erreicht.

Bei der stationären Methode wurde die in Abb. 4.1 schematisch dargestellte Versuchsanordnung eingesetzt.

Die mit Sauerstoff gesättigte Flüssigkeit, die den Kopf der Absorptionssäule (A) verließ, floß in die Regenerationssäule (B), wo sie im Gegenstrom mit Stickstoff begast wurde. Die weitgehend vom Sauerstoff befreite Flüssigkeit floß in die Vorratskugel, die wegen des großen

Volumens zusätzlich mit Stickstoff begast wurde. Aus dieser wurde sie durch ein Flüssigkeitsrotameter in den Fuß der mit Luft begasten Absorptionssäule gepumpt. Für jede Flüssigkeit wurde das Flüssigkeitsrotameter geeicht. An 10 verschiedenen Stellen entlang der Absorptionssäule wurden kontinuierlich Flüssigkeitsproben entnommen. Das blasenfreie Zapfen der Flüssigkeit wurde durch Glasrohre mit einer nach oben gerichteten Öffnung ermöglicht. Eine Prinzip-Skizze zeigt die Abbildung 4.3.

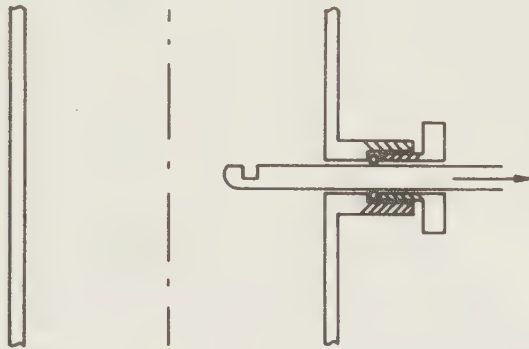


Abb. 4.3: Flüssigkeitsprobenahme

Die Flüssigkeit wurde in eine thermostatisierte und mit einem Magnetrührer ausgestattete Meßzelle geführt. In der Meßzelle erfolgte die Messung der Sauerstoffkonzentration mit Hilfe einer Sauerstoffelektrode (WTW-EO90).

Vor jeder Messung wurde die Elektrode geeicht. Die Eingangskonzentration wurde kontinuierlich gemessen und durch einen Schreiber mitgezeichnet. In der Regel stellte sich der stationäre Zustand nach ca. 1 - 1,5 Stunden ein. Danach konnte die Aufnahme des Konzentrationsprofils beginnen. Vor und nach der Aufnahme eines Konzentrationsprofils wurde die Eingangskonzentration kontrolliert. Die Messungen wurden für Wasser und Methanol bei einer Tempe-

ratur von 20°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) durchgeführt. Die Flüssigkeitsgeschwindigkeit betrug 7,28 cm/s und die Gasgeschwindigkeit wurde im Bereich 1 - 15 cm/s variiert. Wegen der beobachtbaren elektrostatischen Aufladung der Apparatur beim Einsatz von Toluol, wurde auf die Aufnahme von Flüssigphasekonzentrationsprofilen für Toluol und Ligroin verzichtet.

4.3.4 Bestimmung der Dispersionskoeffizienten der Gasphase

Messungen zur Aufnahme der Verweilzeitverteilung wurden in der Absorptionssäule durchgeführt. Als Gasverteiler wurde die Lochplatte eingesetzt. Argon und Helium wurden als Spurstoff verwendet. Die schematische Darstellung der Meßanordnung zeigt Abb. 4.4. Die Dosierung des Spurstoffes erfolgte durch die Schaltung eines Magnetventils mit einer Öffnungsdauer von 75 ms, wobei dessen Einleitung direkt in den Gasverteiler erfolgte (Abb. 4.5). Die zeitliche Änderung des Spurstoffpartialdrucks in der Gasprobe wurde am Kopf der Säule mit einem Quadrupol-Massenspektrometer QMG 064 der Firma Balzers bestimmt. Die Signale wurden auf einem Integrator (Fa. Shimadzu C-R3A) registriert und auf einem Magnetband für die weitere Auswertung gespeichert. Die Totzeiten des Meßsystems wurden durch separate Messungen mit dem System $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2/\text{Ar}$ ermittelt, in denen das Spurgas ca. 1 - 2 cm unterhalb der Flüssigkeitshöhe zugegeben wurde. Die zu analysierende Gasprobe wurde über einen Tropfenabscheider mittels einer Kapillare dem Massenspektrometer zugeführt. Mit Hilfe eines Ventilsteuersystems, das mit einem Startsignalgeber ausgerüstet wurde, wurden jeweils 10 Einzelmessungen der Verweilzeitverteilung für jeden Betriebszustand durchgeführt. Für 8 verschiedene Gasleerrohrgeschwindigkeiten im Bereich 0,8 - 18 cm/s wurden für die eingesetzten Flüssigkeiten Messungen durchgeführt. Bei den Messungen mit Wasser wurde Argon als Spurstoff benutzt. Da bei den Untersuchungen mit Methanol eine ausgeprägte Absorption von Argon zu beobachten war, wurde Helium zu diesem Zwecke eingesetzt. Aus diesem Grunde wurde Helium in den nachfolgenden Experimenten benutzt. Zur Begasung diente bei diesen Untersuchungen Stickstoff, da der Argonanteil in der Luft zu groß ist.

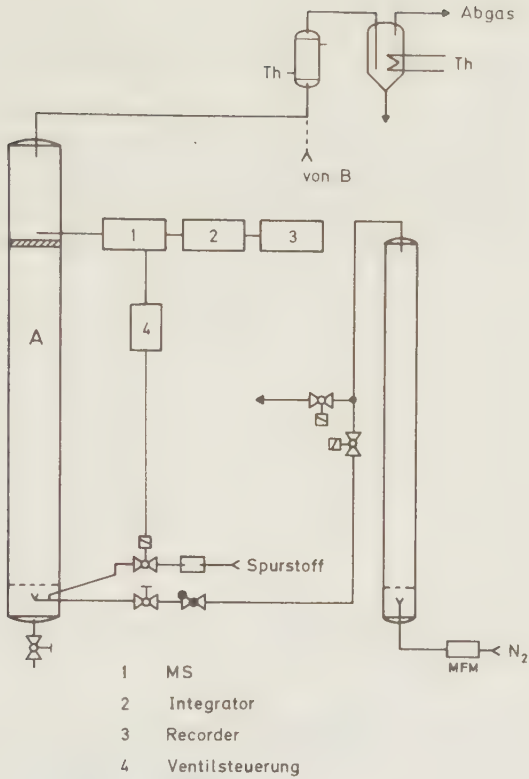


Abb. 4.4: Schematische Darstellung der Meßanordnung zur Aufnahme der Verweilzeitverteilung

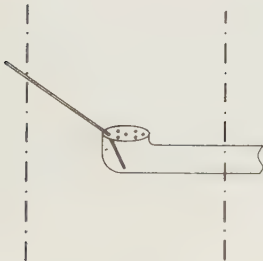


Abb. 4.5: Schematische Darstellung der Spurstoffeinleitung

5. Methoden der Auswertung

5.1 Auswertung der dynamischen Entgasungsmessungen

Wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben, kann bei Entgasungsversuchen durch Videoaufzeichnungen der zeitliche Verlauf der Dispersionshöhe ermittelt werden. Typische Ergebnisse zeigt Abb. 5.1.1. Bei niedrigen Gasgeschwindigkeiten beobachtet man einen zeitlich linearen Abfall der Dispersionshöhe.

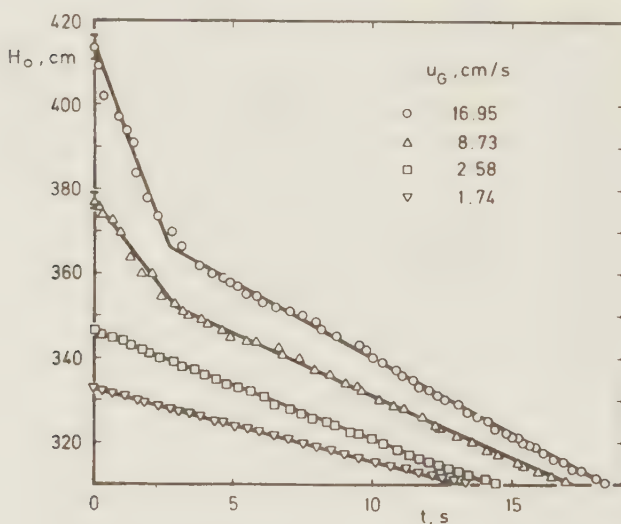


Abb. 5.1.1: Typische Entgasungsverläufe

Bei höheren Gasgeschwindigkeiten dagegen kommt es zu einem Abknicken. Dieser Effekt wird durch das unterschiedlich schnelle Entweichen großer und kleiner Blasen verursacht. Anhand der schematischen Darstellung der zeitlichen Änderung der Füllstandshöhe in Abb. 5.1.2 für den heterogenen Betriebszustand läßt sich das Auswerteverfahren erläutern.

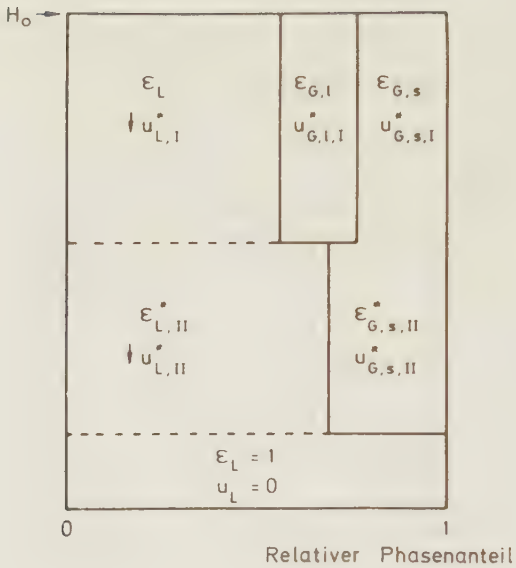


Abb. 5.1.3: Schematische Darstellung der Phasenanteile während der Entgasung (Phase I in Abb. 5.2)

Die gesuchten Größen, wie Groß- und Kleinblasenanteil des Gasgehalts und die jeweiligen Aufstiegsgeschwindigkeiten lassen sich aus folgenden Beziehungen errechnen:

$$\epsilon_{G,1} = \frac{H_O - H_{13}}{H_O} , \quad (5.1.1a)$$

$$\epsilon_{G,S} = \frac{H_{13} - H_2}{H_O} , \quad (5.1.1b)$$

$$u_{G,1} = u_G - u_{G,S} , \quad (5.1.2)$$

$$u_{B,1} = \frac{u_{G,1}}{\epsilon_{G,1}} , \quad (5.1.3a)$$

$$u_{B,S} = \frac{u_{G,S}}{\epsilon_{G,S}} . \quad (5.1.3b)$$

Die Ermittlung der Dispersionshöhen im Bereich II bereitet keine Probleme, da das Entweichen der Kleinblasen relativ langsam erfolgt. Wegen der ausgeprägten Schwankungen der Dispersionshöhe im Bereich I, besonders bei hohen Gasdurchsätzen, ist es schwierig, die Dispersionshöhe und die Steigung der Gerade zuverlässig zu ermitteln. Die nachfolgenden Überlegungen zeigen ein alternatives Vorgehen, das die Auswertung im Bereich I erübrigt [55]. Wie aus Abb. 5.1.3 ersichtlich, strömt während der Entgasung die Flüssigkeit nach unten, da an der Untergrenze der Groß- und Kleinblasenschwärme das Blasenvolumen durch Flüssigkeit ersetzt werden muß. Die Gegenströmung der Flüssigkeit hemmt den Blasenaufstieg im Vergleich zu kontinuierlicher Begasung. Die lokale Flüssigkeitsgeschwindigkeit ist notwendigerweise entgegengesetzt-gleich der lokalen Gasgeschwindigkeit ($u_L^* = -u_G^*$).

Die mittlere Aufstiegsgeschwindigkeit im Bereich I errechnet sich dann aus Gl. (5.1.4)

$$\left(\frac{u_G^*}{\varepsilon_G} \right)_I = \frac{u_G}{\varepsilon_G} - \left(\frac{u_G^*}{1 - \varepsilon_G} \right)_I \quad (5.1.4)$$

Auflösen nach u_G^* ergibt

$$u_G^* = u_G (1 - \varepsilon_G). \quad (5.1.5)$$

Das Absinken der Dispersionshöhe (dH/dt) ist durch die den aufsteigenden Blasen entgegengerichtete Bewegung der Oberfläche zusätzlich beeinflußt.

$$- \left(\frac{dH}{dt} \right)_I = u_{G_I}^* - \varepsilon_G \left(\frac{dH}{dt} \right)_I \quad (5.1.6)$$

Durch Einsetzen von Gl. (5.1.5) in Gl. (5.1.6) und Auflösen nach $(dH/dt)_I$ ergibt sich

$$- \left(\frac{dH}{dt} \right)_I = u_G. \quad (5.1.7)$$

Die Steigung der Geraden im Bereich I ist entgegengesetztgleich der Gasgeschwindigkeit im stationären Zustand. Damit kann auf die bisher übliche Auswertung dieses Bereichs verzichtet werden.

Im Bereich II erfolgt die Ermittlung der Steigung $(dH/dt)_{II}$ durch lineare Regression. Damit sind folgende Größen bekannt: H_0 , H_1 , H_2 und t_1 (aus dem Schnittpunkt beider Geraden) sowie H_3 , t_2 .

Im Bereich II, in dem nur Kleinblasen entweichen, läßt sich eine analoge Überlegung durchführen.

$$\left(\frac{u_{G,S}^*}{\epsilon_{G,S}^*} \right)_{II} = \frac{u_{G,S}}{\epsilon_{G,S}} - \left(\frac{u_{G,S}^*}{1 - \epsilon_{G,S}^*} \right)_{II} \quad (5.1.8)$$

und

$$- \left(\frac{dH}{dt} \right)_{II} = u_{G,S}^* - \epsilon_{G,S,II}^* \left(\frac{dH}{dt} \right)_{II} \quad (5.1.9)$$

Aus Gl. (5.1.8) folgt

$$u_{G,S,II}^* = \frac{u_{G,S}}{\epsilon_{G,S}} \cdot \epsilon_{G,S,II} (1 - \epsilon_{G,S,II}^*) \quad (5.1.10)$$

Einsetzen in Gl. (5.1.9) ergibt

$$- \left(\frac{dH}{dt} \right)_{II} = u_{G,S} \frac{\epsilon_{G,S,II}^*}{\epsilon_{G,S}} \quad (5.1.11)$$

wobei

$$\epsilon_{G,S,II}^* = \frac{H_1 - H_2}{H_1 - H_2 \cdot \frac{t_1}{t_2}} > \epsilon_{G,S} \quad (5.1.12)$$

Die Gl. (5.1.12) basiert auf Abb. 5.1.2, der Term $H_2 \cdot t_1/t_2$ ist ein Maß für die blasenfreie Zone zur Zeit t_1 . Der Kleinblasenanteil des Gasgehalts ist im Bereich II größer als

beim stationären Betrieb (vgl. Abb. 5.1.3). Bei Kenntnis des $\epsilon_{G,S}$ -Wertes, ließe sich die Gasgeschwindigkeit des Kleinblasenanteils ($u_{G,S}$) aus Gl. (5.1.11) und (5.1.12) ermitteln. Dieser Wert ($\epsilon_{G,S}$) wiederum läßt sich aus der Gl. (5.1.1b) errechnen. Um den dazu benötigten Wert von H_{13} ermitteln zu können, muß man das Problem der Entgasung der Kleinblasen im Bereich I lösen. Analog zur Gl. (5.1.6) läßt sich der Beitrag der Kleinblasen zum Sinken der Dispersionshöhe im Bereich I formulieren:

$$- \left(\frac{dH}{dt} \right)_{I,S} = u_{G,S,I}^* - \epsilon_{G,S} \left(\frac{dH}{dt} \right)_I \quad (5.1.13)$$

Die dynamische Aufstiegsgeschwindigkeit in diesem Bereich ergibt sich zu (analog Gl. (5.1.4))

$$\left(\frac{u_{G,S}^*}{\epsilon_{G,S}} \right)_I = \frac{u_{G,S}}{\epsilon_{G,S}} - \left(\frac{u_G^*}{1 - \epsilon_G} \right)_I \quad (5.1.14)$$

Durch Auflösen der Gl. (5.1.14) nach u_G^* und Einsetzen der Gl. (5.1.5) erhält man

$$u_{G,S,I}^* = u_{G,S} - u_G^* \epsilon_{G,S} \quad (5.1.15)$$

Beim Einsetzen von Gl. (5.1.7) und Gl. (5.1.15) in Gl. (5.1.13) bekommt man schließlich

$$- \left(\frac{dH}{dt} \right)_{I,S} = u_{G,S} \quad (5.1.16)$$

Der Beitrag der Kleinblasen zum Sinken der Dispersionshöhe im Bereich I entspricht der Gasgeschwindigkeit bei stationärem Betrieb, denn das Sinken der Dispersionshöhe kompensiert die Verringerung von $u_{G,S,I}^*$ durch die Abwärtsströmung der Flüssigkeit.

Meist verwendete man bisher zum Errechnen von $\epsilon_{G,S}$ den H_3 -Wert, was zu einer Überschätzung des $\epsilon_{G,S}$ -Wertes führt.

Eigentlich sollte mit dem Wert H_{13} ($H_3 > H_{13} > H_1$) gerechnet werden. Aus den Gl. (5.1.11) und (5.1.16) ergibt sich

$$\left(\frac{dH}{dt}\right)_{I,S} = \left(\frac{dH}{dt}\right)_{II} \frac{\varepsilon_{G,S}}{\varepsilon_{G,S,II}^*} \quad (5.1.17)$$

Durch Einsetzen von Gl. (5.1.1b) und (5.1.12) bekommt man

$$\left(\frac{dH}{dt}\right)_{I,S} = \left(\frac{dH}{dt}\right)_{II} \frac{(H_0 - H_{13}) (H_1 - H_2) t_1/t_2}{H_0 (H_1 - H_2)} \quad (5.1.18)$$

Den unbekannten H_{13} -Wert ermittelt man iterativ, wobei man als erste Schätzung z.B.

$$H_{13} = \frac{H_1 + H_3}{2} \quad (5.1.19)$$

einsetzt. Die durch Einsetzen des Schätzwertes errechnete Steigung $\left(\frac{dH}{dt}\right)_{I,S}$ dient als Startwert für den nächsten Iterationsschritt

$$H_{13} = H_1 - t_1 \left(\frac{dH}{dt}\right)_{I,S} \quad (5.1.20)$$

Nach 4 bis 5 Iterationen ist in der Regel der H_{13} -Wert mit genügender Genauigkeit angenähert. Seine Größe liegt wie erwartet zwischen H_1 und H_3 , aber näher an H_3 . Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die so ermittelten Größen nur nützliche Schätzwerte sind, da nach Abschalten der Gaszufuhr andere Verhältnisse in der Blasensäule vorliegen als beim stationären Betrieb.

5.2 Ermittlung von Stoffübergangszahlen auf der Basis von Gelöstsauerstoff-Messungen

5.2.1 Dynamische Methode

Bei der dynamischen Methode wird die Sauerstoff-Flüssigphasenkonzentration bei sprunghafter Änderung der Gaszu-

sammensetzung verfolgt. Der Anstieg der Sauerstoffkonzentration in der Flüssigphase entspricht der Massenbilanz:

$$\frac{dc_L}{dt} = \frac{k_L a}{\epsilon_L} (c_L^* - c_L) \quad (5.2.1)$$

oder in integrierter Form

$$\ln \frac{(c_L^* - c_{L,0})}{(c_L^* - c_L)} = \frac{k_L a}{\epsilon_L} \cdot t + \text{const..} \quad (5.2.2)$$

Die Sauerstoffkonzentration in der Flüssigphase wird durch das Elektrodensignal (c_E) angezeigt. Die Anzeige der Elektrode wird mit einer zeitlichen Verzögerung wiedergegeben, die man näherungsweise durch das Zeitverhalten 1. Ordnung beschreiben kann

$$\frac{dc_E}{dt} = T_E^{-1} (c_L - c_E). \quad (5.2.3)$$

Für die Zeitabhängigkeit des Elektrodensignals folgt [56, 57]:

$$c_E = c_L^* \cdot 1 - \frac{T_E^{-1} e^{-(k_L a / \epsilon_L) t} - (k_L a / \epsilon_L) e^{-t/T_E}}{T_E^{-1} - k_L a / \epsilon_L} \quad (5.2.4)$$

In einigen Arbeiten, z.B. [57], wird die Auswertung dynamischer Messungen unter Berücksichtigung der Gl. (5.2.4) durchgeführt. Andererseits zeigten Nakanoh und Yoshida [56] sowie Ruchti [57], daß auch eine Auswertung unter Vernachlässigung des Zeitverhaltens durchaus zu korrekten Stoffübergangszahlen führt, wenn nur Meßwerte bei hohen Sättigungsgraden herangezogen werden. Die Gl. (5.2.2) läßt sich mit der Annahme

$$c_L^* - c_{L,0} = \text{const..} \quad (5.2.5)$$

schreiben als

$$\ln(c_L^* - c_E) = - \frac{k_L a}{\epsilon_L} \cdot t + \text{const.}, \quad (5.2.6)$$

wobei

$$c_L = c_E \quad (5.2.7)$$

und

$$c_L^* = c_E \text{ bei } t \rightarrow \infty. \quad (5.2.8)$$

Eine halblogarithmische Auftragung der Gl. (5.2.6) liefert Parallelen zum nicht meßbaren Verlauf von $\ln(c_L^* - c_L)$, aus deren Steigung sich der $k_L a$ -Wert errechnen läßt. Der Minimalwert des scheinbaren Sättigungsgrades c_E/c_L^* für diese Vereinfachung hängt von der Elektroden-Charakteristik und der Größe der Stoffübergangszahl ab. Die verwendete Sauerstoffelektrode (WTW-EO90) wies Zeitkonstanten um 3 s in Wasser (in den verwendeten organischen Flüssigkeiten lagen die Werte im Bereich von 2,5 bis 2,9 s) auf. Unter Beschränkung auf Sättigungsgrade von 0,5 bis 0,9 konnte die Auswertung deshalb laut [58] nach Gl. (5.2.6) erfolgen.

Ansonsten ist die Berücksichtigung der Gl. (5.2.4) erforderlich. Während der Messung wurde stets auf eine korrekte Ausrichtung der Elektrode geachtet. Somit wurden zu falschen Ergebnissen führende Blasenkontakte vermieden.

5.2.2 Stationäre Methode

Zur Auswertung der gemessenen stationären Profile der O_2 -Flüssigphasenkonzentration in einer Blasensäule eignet sich das axiale Dispersionsmodell (ADM) [19]. Die Massenbilanz lautet in diesem Fall

$$E_L \epsilon_L \frac{d^2 c_L}{dl^2} - u_L \frac{dc_L}{dl} + k_L a (c_L^* - c_L) = 0. \quad (5.2.9)$$

Durch Einführen der dimensionslosen Reaktorlänge

$$z = \frac{1}{L} \quad (5.2.10)$$

sowie

$$Bo_L = \frac{u_L \cdot L}{E_L \cdot \epsilon_L} \quad (5.2.11)$$

und

$$St_L = \frac{k_L a \cdot L}{u_L} \quad (5.2.12)$$

folgt

$$\frac{1}{Bo_L} \frac{d^2 c_L}{dz^2} - \frac{dc_L}{dz} + St(c_L^* - c_L) = 0. \quad (5.2.13)$$

Unter der Voraussetzung, daß nur geringe Mengen von Sauerstoff aus der Gasphase in die Flüssigphase übergehen, kann der Gasphasenmolenbruch (y) als konstant angesehen werden ($u_L^* = \text{const.}$). Es ist jedoch wegen der Höhenabhängigkeit des hydrostatischen Drucks die Ortsabhängigkeit des c_L^* -Wertes zu berücksichtigen. Der am Gasverteiler herrschende hydrostatische Druck beträgt

$$P_O = \rho_L \cdot g \cdot L \cdot \epsilon_L \quad (5.2.14)$$

und an einer beliebigen Stelle (z) des Reaktors

$$P(z) = P_T [1 + \alpha (1 - z)], \quad (5.2.15)$$

wobei α definiert als

$$\alpha = \frac{\rho_L \cdot g \cdot L \cdot \epsilon_L}{P_T}, \quad (5.2.16)$$

das Verhältnis des maximalen hydrostatischen Drucks (P_O) zum Druck am Kopf der Säule (P_T) ist.

Die Gleichgewichtskonzentration der übergehenden Gaskomponente ist in der flüssigen Phase gleich

$$c_L^*(z) = \frac{P(z) \cdot y(z)}{He} \quad (5.2.17)$$

Nach Einsetzen von Gl. (5.2.15) und wegen der Konstanz von y ergibt sich

$$c_L^*(z) = \frac{P_T [1 + \alpha (1 - z)] y}{He} \quad (5.2.18)$$

Durch Substitution von

$$p = \frac{y \cdot P_T}{He} (1 + \alpha) \quad (5.2.19)$$

und

$$q = - \frac{y \cdot P_T}{He} \cdot \alpha \quad (5.2.20)$$

läßt sich c_L^* folgendermaßen ausdrücken

$$c_L^*(z) = p + qz \quad (5.2.21)$$

Mit Gl. (5.2.13) bekommt man

$$\frac{1}{Bo_L} \frac{d^2 c_L}{dz^2} - \frac{dc_L}{dz} - St c_L = -St(p + qz) \quad (5.2.22)$$

Für den Gleichstrom lauten die Randbedingungen:

$$z = 0 \quad c_L = c_{L,0} + \frac{1}{Bo_L} \frac{dc_L}{dz} \quad (5.2.23)$$

$$z = 1 \quad \frac{dc_L}{dz} = 0 \quad (5.2.24)$$

Integration von Gl. (5.2.22) liefert mit den o.g. Randbedingungen somit [59]

$$c_L(z) = A_1 \cdot e^{r_1 z} + A_2 e^{r_2 z} + p - q/St_L + qz \quad (5.2.25)$$

wobei

$$r_{1,2} = \frac{Bo_L}{2} (1 \pm \sqrt{1 + 4 St_L / Bo_L}) , \quad (5.2.26)$$

$$A_1 = (B r_2 e^{r_2} - q r_1) / N , \quad (5.2.27)$$

$$A_2 = (-B r_1 e^{r_1} + q r_2) / N , \quad (5.2.28)$$

$$B = (p - c_{L,O} - q / St_L) Bo_L - q , \quad (5.2.29)$$

$$N = r_1^2 e^{r_1} - r_2^2 e^{r_2} . \quad (5.2.30)$$

Die Anpassung an das gemessene O_2 -Konzentrationsprofil in der flüssigen Phase erfolgte durch nicht-lineare Regression von Bo_L und St_L (Marquardt-Methode).

5.3 Auswertung der Gas-Verweilzeitmessungen

Bei der Auswertung der Gas-Verweilzeitmessungen wurden folgende Modellannahmen zugrunde gelegt:

- Für die Spurgasdosierung im Gasverteiler gilt ideales Rührkesselverhalten.
- In der Blasensäule werden zwei Blasenklassen (groß/klein) berücksichtigt. Für den Großblasenanteil des Volumenstromes ($\dot{V}_{O,1}$) gilt ideales Strömungsröhrverhalten, das Verhalten des Kleinblasenanteils ($\dot{V}_{O,S}$) wird durch ein Zellenmodell mit Rücklauf (BFCM) beschrieben. Nur im Kleinblasenstrang wird der Stoffübergang in die Flüssigkeit berücksichtigt. Zwischen den beiden Strängen findet kein Stoffaustausch statt.
- Der Einfluß der Probenahmeeinrichtung oberhalb der Dispersion wird ebenfalls durch ein Zellenmodell erfaßt, dem zusätzlich ein Totzeitglied nachgeschaltet ist. Die die Probenahmeeinrichtung kennzeichnenden Parameter wurden aus separaten Messungen ("Totzeitmessungen") bestimmt.

Eine schematische Darstellung des gesamten Modells zeigt
Abb. 5.3.1.

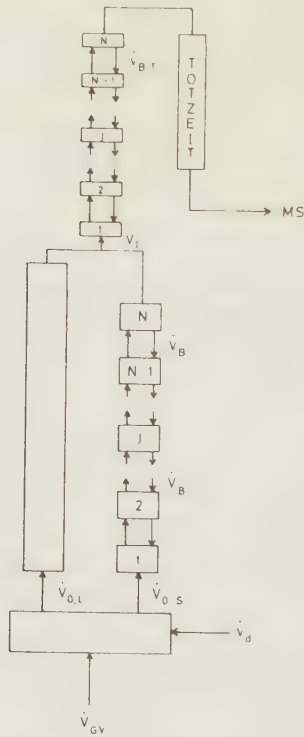


Abb. 5.3.1: Schematische Darstellung des Zweiblasenklassenmodells

Bei der Bilanzierung des Gasverteilers wurde der Dosier-
volumenstrom ($\dot{V}_d$) berücksichtigt. Die Bilanzgleichung er-
gibt sich demnach zu:

$$\dot{V}_{GV} \frac{dc_o}{dt} = \dot{V}_d c_d - (\dot{V}_{GV} + \dot{V}_d) c_o. \quad (5.3.1)$$

Mit

$$c_o = \frac{P_{GV} \cdot x_o}{RT}, \quad (5.3.2)$$

$$c_d = \frac{P_{GV} \cdot x_d}{RT}, \quad (5.3.3)$$

$$\dot{V}_d = 0 \quad \text{bei } t > t_d \quad (5.3.4)$$

sowie

$$P_o = P_T + L \cdot \epsilon_L \cdot g \cdot \rho_L \quad (5.3.5)$$

folgt

$$\frac{dx_o}{dt} = \frac{\dot{V}_d}{V_{GV}} x_d - \frac{(\dot{V}_{GV} + \dot{V}_d)}{V_{GV}} x_o \quad (5.3.6)$$

und

$$n_d = \dot{V}_d \cdot c_d \cdot t_d = \frac{\dot{V}_d P_{GV} \cdot x_d}{RT} t_d, \quad (5.3.7)$$

$$n_{GV} = \frac{P_{GV}}{RT} \int_0^{t_{\text{end}}} (\dot{V}_{GV} + \dot{V}_d) x_o \, dt. \quad (5.3.8)$$

Der Druck im Gasverteiler (P_{GV}) wurde in Abhängigkeit vom Gasdurchsatz bestimmt und ist z.B. für Wasser durch Gl.

(5.3.9) wiedergegeben:

$$P_{GV} = P_o + 3,6 \cdot 10^4 + 3,2 \cdot 10^6 u_G^2. \quad (5.3.9)$$

Die Konstante $3,6 \cdot 10^4$ Pa ist der zur Blasenbildung in Wasser notwendige Druck, die Gasgeschwindigkeit (u_G) ist in m/s und der Druck (P_o) in Pa einzusetzen. Der Dosiervolumenstrom ($\dot{V}_d$) wurde experimentell bestimmt. Unter der Annahme der Gültigkeit der Blasius-Gleichungen [60] läßt sich der Volumenstrom des Spurgases folgendermaßen definieren:

$$\dot{V}_d(P_{GV}) = 72,2 (P_d - P_{GV})^{\frac{1}{1,75}} \cdot \frac{(P_d + P_{GV})}{2 P_{GV}}. \quad (5.3.10)$$

Der Ausgangsvolumenstrom aus dem Gasverteiler ($\dot{V}_O$), der dem Eingangsvolumenstrom in der Blasensäule gleich ist, wurde in einen Klein- und Großblasenanteil aufgeteilt.

$$\dot{V}_O = \dot{V}_{O,L} + \dot{V}_{O,S} \quad (5.3.11)$$

Der Kleinblasenstrang wurde als ein Zellenmodell mit Rücklauf modelliert. Der Volumenstrom ($\dot{V}_{O,S}$) durchströmt die in Serie geschalteten, ideal durchmischten Rührzellen. Zusätzlich tritt entgegen dem Volumenstrom ($\dot{V}_{O,S}$) ein Rücklaufstrom ($\dot{V}_B$) auf, der zusammen mit der Zellenzahl (N) den Grad der Vermischung charakterisiert. Das Rücklaufverhältnis γ bezogen auf den Eingangsvolumenstrom wurde als konstant angesetzt. Die Modellgleichungen ergeben sich durch Bilanzierung der einzelnen Zellen. Die zeitabhängigen Bilanzgleichungen lauten:

1. Zelle

$$\begin{aligned} \frac{dc_{1,S}}{dt} \frac{V_{G,S}}{N} = & \dot{V}_{O,S} c_{O,S} - (\dot{V}_{1,S} + \dot{V}_B) c_{1,S} + \dot{V}_B c_{2,S} \\ & - k_L a (S) \frac{V}{N} c_{L,1}^*, \end{aligned} \quad (5.3.12)$$

j. Zelle

$$\begin{aligned} \frac{dc_{j,S}}{dt} \frac{V_{G,S}}{N} = & (\dot{V}_{j-1,S} + \dot{V}_B) c_{j-1,S} - (\dot{V}_{j,S} + 2 \dot{V}_B) c_{j,S} \\ & + \dot{V}_B c_{j+1,S} - k_L a (S) \frac{V}{N} c_{L,j}^*, \end{aligned} \quad (5.3.13)$$

N. Zelle

$$\begin{aligned} \frac{dc_{N,S}}{dt} \frac{V_{G,S}}{N} = & (\dot{V}_{N-1,S} + \dot{V}_B) c_{N-1,S} - (\dot{V}_{N,S} + \dot{V}_B) c_{N,S} \\ & - k_L a (S) \frac{V}{N} c_{L,N}^*. \end{aligned} \quad (5.3.14)$$

Mit

$$c_i = \frac{p_i x_i}{RT}, \quad (5.3.15)$$

$$\pi_i = \frac{p_i}{p_o}, \quad (5.3.16)$$

$$\dot{V}_{i,S} = \dot{V}_{o,S} \pi_i, \quad (5.3.17)$$

$$\gamma = \frac{\dot{V}_B}{\dot{V}_{o,S}} \quad \text{und} \quad (5.3.18)$$

$$c_{L_i}^* = \frac{p_i x_i}{p_{He}} \quad (5.3.19)$$

ergibt sich für:

die 1. Zelle

$$\begin{aligned} \frac{dx_{1,S}}{dt} \frac{p_1 V_{G,S}}{RT N} &= \frac{\dot{V}_{o,S} p_o}{RT} x_o - \frac{(\dot{V}_{o,S} / \pi_1 + \gamma \dot{V}_{o,S}) p_1}{RT} x_1 \\ &+ \frac{\gamma \dot{V}_{o,S} p_2}{RT} x_2 - k_L a (S) \frac{V}{N} \frac{p_1}{p_{He}} x_1, \end{aligned} \quad (5.3.20)$$

die j. Zelle

$$\begin{aligned} \frac{dx_{j,S}}{dt} \frac{p_j V_{G,S}}{RT N} &= \frac{(\dot{V}_{o,S} / \pi_{j-1} + \gamma \dot{V}_{o,S}) p_{j-1}}{RT} x_{j-1} \\ &+ \frac{(\dot{V}_{o,S} / \pi_j + 2 \gamma \dot{V}_{o,S}) p_j}{RT} x_j + \frac{\gamma \dot{V}_{o,S} p_{j+1}}{RT} x_{j+1} \\ &- k_L a (S) \frac{V}{N} \frac{p_j}{p_{He}} x_j, \end{aligned} \quad (5.3.21)$$

die N. Zelle

$$\begin{aligned} \frac{dx_{N,S}}{dt} \frac{p_N V_{G,S}}{RT N} &= \frac{(\dot{V}_{o,S} / \pi_{N-1} + \gamma \dot{V}_{o,S}) p_{N-1}}{RT} x_{N-1} \\ &+ \frac{(\dot{V}_{o,S} / \pi_N + \gamma \dot{V}_{o,S}) p_N}{RT} x_N - k_L a (S) \frac{V}{N} \frac{p_N}{p_{He}} x_N. \end{aligned} \quad (5.3.22)$$

Durch Substitution mit

$$St = k_L a (S) \frac{1}{\epsilon_{G,S}} \frac{RT}{He} \quad (5.3.23)$$

und

$$\tau_S = \frac{V \epsilon_{G,S}}{\dot{V}_{O,S}} \quad (5.3.24)$$

und nach Umformen bekommt man

für die 1. Zelle

$$\begin{aligned} \frac{dx_{1,S}}{dt} = & \frac{N}{\tau_{S1}} x_O - \frac{N(1 + \gamma_{11}^{\Pi})}{\tau_{S1}} x_1 + St x_1 \\ & + \frac{N \gamma_{12}^{\Pi}}{\tau_{11}} , \end{aligned} \quad (5.3.25)$$

für die j. Zelle

$$\begin{aligned} \frac{dx_{j,S}}{dt} = & \frac{N(1 + \gamma_{j-1}^{\Pi})}{\tau_{Sj}} x_{j-1} - \frac{N(1 + 2 \gamma_{jj}^{\Pi})}{\tau_{Sj}} x_j + St x_j \\ & + \frac{N \gamma_{j+1}^{\Pi}}{\tau_{Sj}} , \end{aligned} \quad (5.3.26)$$

und für die N. Zelle

$$\begin{aligned} \frac{dx_{N,S}}{dt} = & \frac{N(1 + \gamma_{N-1}^{\Pi})}{\tau_{SN}} x_{N-1} - \frac{N(1 + \gamma_{NN}^{\Pi})}{\tau_{SN}} x_N \\ & + St x_N . \end{aligned} \quad (5.3.27)$$

Mit $\sigma_1 = \frac{N}{\tau_{S1}}$ ergibt sich schließlich

für die 1. Zelle

$$\frac{dx_{1,S}}{dt} = \sigma_1 x_O - [\sigma_1 (1 + \gamma_{11}^{\Pi}) + St] x_1 + \sigma_1 \gamma_{12}^{\Pi} , \quad (5.3.28)$$

für die j. Zelle

$$\begin{aligned} \frac{dx_{j,S}}{dt} = & \sigma_j (1 + \gamma \Pi_{j-1}) x_{j-1} - [\sigma_j (1 + 2 \gamma \Pi_j) + St] x_j \\ & + \sigma_j \gamma \Pi_{j+1}, \end{aligned} \quad (5.3.29)$$

für die N. Zelle

$$\frac{dx_{N,S}}{dt} = \sigma_N (1 + \gamma \Pi_{N-1}) x_{N-1} - [\sigma_N (1 + \gamma \Pi_N) + St] x_N. \quad (5.3.30)$$

Durch den Koeffizientenvergleich der Lösung des Zellenmodells und des Dispersionsmodells [19] ergibt sich der Zusammenhang zwischen dem Rücklaufverhältnis γ und der Bodenstein-Zahl

$$\gamma = \frac{N}{Bo} - 0,5, \quad (5.3.31)$$

$$Bo = \frac{u_G \cdot L}{\epsilon_G \cdot E_G}. \quad (5.3.32)$$

Daraus wiederum errechnet sich der Dispersionskoeffizient

$$E_G = \frac{u_G \cdot L}{\epsilon_G} \frac{\gamma + 0,5}{N}. \quad (5.3.33)$$

Die Spurgasbilanz des Kleinblasenanteils in der N. Zelle lautet dabei

$$n_S = \frac{p_O \dot{V}_{O,S}}{RT} \int_0^{t_{\text{end}}} x_{N,S} dt. \quad (5.3.34)$$

Der Großblasenanteil des Eingangsvolumenstrom $\dot{V}_{O,1}$, der ein ideales Strömungsrohr durchströmt, verursacht eine zeitliche Verzögerung (τ_L) des Eingangsmolenbruches, die folgendermaßen definiert ist:

$$\tau_L = \frac{V_R \varepsilon_{G,1}}{\dot{V}_L} \quad (5.3.35)$$

Die Bilanzierung der Spurgasmenge, die mittels der Großblasen den Kopf der Säule erreicht, lautet

$$n_L = \frac{P_O}{RT} \int_0^{t_{\text{end}}} (\dot{V}_{O,1} + \xi \dot{V}_{O,d}) x_L dt \quad (5.3.36)$$

wobei ξ die Volumenstromänderung während des Dosierens berücksichtigt.

Um den Molenbruch des Spurgases an der Dispersionsoberfläche zu ermitteln, wurden die Einzelstrangmolenbrüche mit den jeweiligen Volumenströmen gewichtet.

$$x_1 = \frac{(\dot{V}_{O,1} + \xi \dot{V}_{O,d}) x_L + \dot{V}_{O,S} x_S}{V_O + \xi V_{O,d}} \quad (5.3.37)$$

Die Spurgasbilanz nimmt dann folgende Form an:

$$n_1 = \frac{P_O}{RT} \int_0^{t_{\text{end}}} (\dot{V}_O + \xi \dot{V}_{O,d}) x_1 dt \quad (5.3.38)$$

Das die Dispersionsoberfläche verlassende Gas floß anschließend in die Probenahmeeinrichtung und wurde mittels einer Kapillare in das Massenspektrometer angesaugt. Die Form der experimentellen Kurven für diese Nebenstrecke (Abb. 5.3.2) legt nahe, diese ebenfalls als BFCM zu modellieren. Die Gleichungen für die jeweiligen Zellen lauten:

1. Zelle

$$\frac{V}{N} \frac{dc_{1,z}}{dt} = \dot{V}_T c_{O,z} - (\dot{V}_T + \dot{V}_{B,T}) c_{1,z} + \dot{V}_{B,T} c_{2,z} \quad (5.3.39)$$

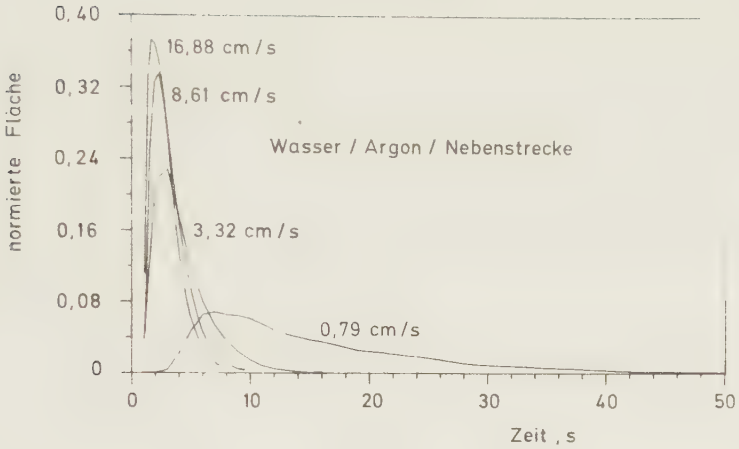


Abb. 5.3.2: Experimentelle Verweilzeitkurven in der Nebenstrecke

j. Zelle

$$\frac{V}{N} \frac{dc_{j,z}}{dt} = (\dot{V}_T + \dot{V}_{B,T})c_{j-1,z} - (\dot{V}_T + 2\dot{V}_{B,T})c_{j,z} + \dot{V}_{B,T}c_{j+1,z} \quad (5.3.40)$$

N. Zelle

$$\frac{V}{N} \frac{dc_{N,z}}{dt} = (\dot{V}_T + \dot{V}_{B,T})c_{N-1,z} - (\dot{V}_T + \dot{V}_{B,T})c_{N,z} \quad (5.3.41)$$

Mit

$$c_{i,z} = \frac{P_i x_{i,z}}{RT} \quad (5.3.42)$$

$$\gamma_T = \frac{\dot{V}_{B,T}}{\dot{V}_T} \quad \text{und} \quad (5.3.43)$$

$$\tau_{BFCM} = \frac{V_{BFCM}}{\dot{V}_T} \quad (5.3.44)$$

ergeben sich Gl. (5.3.45 - 5.3.47)

1. Zelle

$$\frac{dx_{1,z}}{dt} = \frac{N}{\tau_{BFCM}} [x_{0,z} - (1 + \gamma_T)x_{1,z} + \gamma_T x_{2,z}], \quad (5.3.45)$$

j. Zelle

$$\frac{dx_{j,z}}{dt} = \frac{N}{\tau_{BFCM}} [(1 + \gamma_T)x_{j-1,z} - (1 + 2\gamma_T)x_{j,z} + \gamma_T x_{j+1,z}], \quad (5.3.46)$$

N. Zelle

$$\frac{dx_{N,z}}{dt} = \frac{N}{\tau_{BFCM}} [(1 + \gamma_T)x_{N-1,z} - (1 + \gamma_T)x_{N,z}]. \quad (5.3.47)$$

Es wurden zwei Parameter optimiert: Die Verweilzeit (τ) sowie das Rücklaufverhältnis (γ_T). Die Verweilzeit τ setzt sich additiv aus der Verweilzeit in den Zellen (τ_{BFCM}) und der Verweilzeit im nachgeschalteten Strömungsrohr (τ_{PFM}) zusammen. Die Einzelanpassungen von τ_{BFCM} , γ_T , τ_{PFM} aus den elf Versuchen mit unterschiedlicher Gasgeschwindigkeit zeigten, daß eine weitere, komplexere Abhängigkeit dieser Größen von der Gasgeschwindigkeit zu berücksichtigen ist. Die Gleichungen lauten:

$$\tau_{BFCM} = K_1 + \frac{K_2 + \Delta L}{u_G}, \quad (5.3.48)$$

$$\gamma_T = K_3 + K_4 u_G, \quad (5.3.49)$$

$$\tau_{PFM} = K_5 u_G + K_6 + K_7 / u_G, \quad (5.3.50)$$

dabei berücksichtigt ΔL , daß bis $u_G = 8$ cm/s bei einer Dispersionshöhe von 325 cm und danach bei 318 cm gemessen wurde.

Die Optimierung der Parameter K_1 bis K_7 führte zu Ergebnissen die in Tab. A14 zusammengestellt sind.

6. Darstellung der Meßergebnisse

6.1 Gasgehaltsmessungen

Wie im Kapitel 5.1 beschrieben, lassen sich aus den dynamischen Entgasungsmessungen die zur Beschreibung der Struktur des Gasgehalts nötigen Informationen gewinnen. Abb. 6.1.1 vergleicht zunächst die Gasgehalte für alle vermessenen Flüssigkeiten. Bei geringen Gasgeschwindigkeiten steigt der Gasgehalt nahezu linear an. Dies entspricht dem

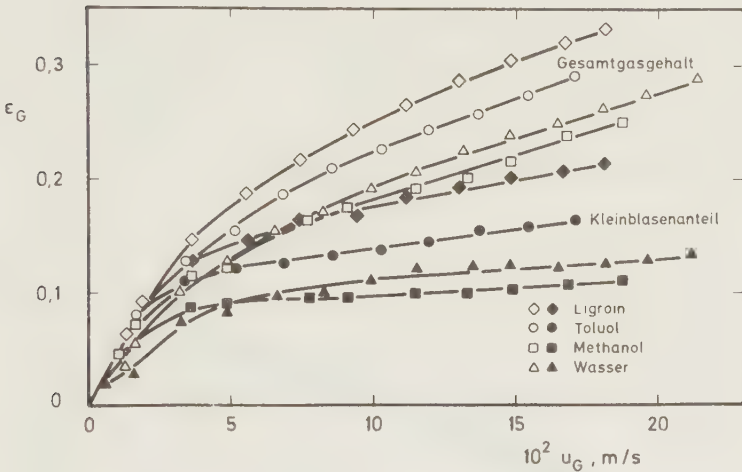


Abb. 6.1.1: Gesamt- und Kleinblasengasgehalt in Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit

homogenen Strömungsbereich, in dem Blasen fast einheitlicher Größe mit annähernd konstanter Geschwindigkeit aufsteigen. Schon bei Geschwindigkeiten um 2 cm/s treten die ersten durch Koaleszenz entstandenen größeren Sekundärblasen auf. Der Übergang vom homogenen in den heterogenen Strömungsbereich spiegelt sich in der Änderung der Stei-

gung der Gasgehaltskurve wieder. Mit zunehmender Gasgeschwindigkeit steigt zunächst sowohl der Klein- als auch der Großblasenanteil. Bis auf Ligroin bleibt in allen untersuchten Flüssigkeiten der Kleinblasenanteil oberhalb von 8 cm/s annähernd konstant. Die Differenz zwischen dem Gesamt- und dem Kleinblasenanteil des Gasgehalts entspricht dem jeweiligen Anteil der Großblasen. Dieser nimmt mit steigender Gasgeschwindigkeit zu, was auf eine steigende Anzahl an Großblasen zurückzuführen ist. Die Aufstiegs- geschwindigkeiten der Blasen im Schwarm errechnen sich nach der Beziehung $u_B = u_G / \epsilon_G$. Die so erhaltenen Werte für die Aufstiegs- geschwindigkeiten der Klein- und Großblasen zeigt Abb. 6.1.2. Die Aufstiegs- geschwindigkeiten der Klein- blasen sinken mit steigendem Gasdurchsatz und erreichen im Bereich des Plateaus der Gasgehaltskurve (d.h. um 8 cm/s) einen konstanten Wert. In Wasser und Methanol beträgt die Aufstiegs- geschwindigkeit der Kleinblasen ca. 20 cm/s. In

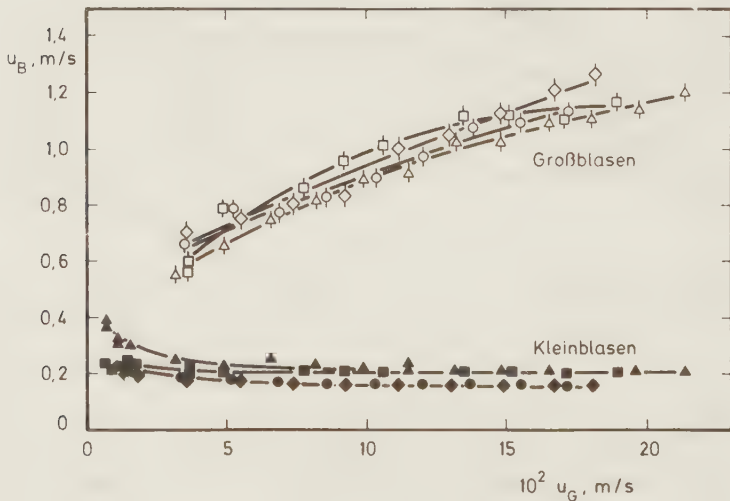


Abb. 6.1.2: Blasenauftiegs- geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit

Ligroin und Toluol dagegen liegen die Aufstiegsgeschwindigkeiten um 15 cm/s. Anders verhält sich der Großblasenanteil des Gasgehalts. Hier ist zu beobachten, daß die Aufstiegsgeschwindigkeiten dieses Blasenkollektivs über einen weiten Bereich variieren, d.h. leicht ansteigen. Beispielsweise beträgt in Methanol bei einer Gasgeschwindigkeit (u_G) von ca. 4 cm/s die Aufstiegsgeschwindigkeit ($u_{B(l)}$) 60 cm/s, bei $u_G = 19$ cm/s ist $u_{B(l)}$ immerhin auf 117 cm/s angestiegen. Dieser Anstieg weist darauf hin, daß mit steigender Gasgeschwindigkeit nicht nur die Anzahl, sondern auch die Größe der entstandenen Großblasen zunimmt.

Anhand der Abb. 6.1.1 ist eine gut ausgebildete Variationsbreite des Gesamt- und Kleinblasengasgehalts erkennbar. Die Ursache dafür, sind ohne Zweifel die Stoffeigenschaften der Flüssigkeiten, da die Ergebnisse bei gleicher Versuchsanordnung und gleichen Betriebsparametern erzielt wurden. Die Gasgehalte steigen in folgender Reihe an: Methanol < Wasser < Toluol < Ligroin. Der Anstieg des Gesamtgasgehalts stimmt praktisch überein mit dem des Kleinblasenanteils. Der Großblasenanteil dagegen ist in allen vermessenen Flüssigkeiten etwa gleich groß. Die Tendenz läßt sich gut mit den kinematischen Viskositäten der Flüssigkeiten erklären. Beschränkt man sich auf die organischen Medien, so ist die Viskosität in Methanol am größten. Wie aus der Literatur [23] bekannt ist, fördert steigende Viskosität die Blasenkoaleszenz, was zur Ausbildung größerer Blasen führt. Diesen Effekt kann man beobachten, wenn man den Sauter-Durchmesser der Blasen verfolgt. In Tab. 6.1.1 sind die Sauter-Durchmesser des Kleinblasenkollektivs aufgeführt. Die dort angegebenen Durchmesser sind die mittleren Sauter-Durchmesser der Kleinblasen in der Mitte der Dispersionshöhe. Dabei steht $\bar{d}_G$ für den Durchmesser beim stationären Betrieb und d_G^* für den nach dem Abschalten der Gaszufuhr bestimmten Wert. Der wesentlich kleinere Blasendurchmesser in Ligroin verursacht den relativ großen Kleinblasenanteil des Gasgehalts und erklärt die niedrigen Aufstiegsgeschwindigkeiten dieser Blasenklasse. Laut Literaturangaben [34,

Tab. 6.1.1: Zusammenstellung einiger Flüssigkeitseigenschaften und ermittelter Sauter-Durchmesser

System	$10^6 v_L, \frac{m^2}{s}$	$10^3 \sigma, \frac{kg}{s^2}$	$\bar{d}_S, mm$	$\bar{d}_S^*, mm$
Wasser/Luft/LP	1,008	72,7	3,47	3,72
Methanol/Luft/LP	0,742	22,2	2,72	3,07
Toluol/Luft/LP	0,676	28,3	2,26	2,54
Ligroin/Luft/LP	0,658	20,4	1,92	2,20
Ligroin/Luft/SP	0,658	20,4	1,96	2,08

61], könnte im Falle von Ligroin (ein Paraffin-Gemisch) ein zusätzlicher Effekt eine Rolle spielen. Bhaga et al. [61] sowie Öztürk et al. [34] untersuchten Gasgehalte in inhärenten und speziell hergestellten Mischungen. In allen Fällen wurden außergewöhnlich hohe Gasgehalte gemessen. Bei den eingestellten Mischungen fanden Öztürk et al. ausgeprägte Maxima des Gasgehalts in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Die Autoren führen diese Ergebnisse auf Akkumulation und Stabilisierung der Kleinblasen zurück. Diese Erscheinungen können das Auftreten des stetig steigenden Kleinblasengasgehalts in Ligroin erklären. Dieser Effekt spiegelt sich auch in Abb. 6.1.3 wieder. Der Kleinblasenanteil am Gasdurchsatz in Ligroin ist im Vergleich zu den anderen Flüssigkeiten am größten.

Abb. 6.1.4 zeigt noch einmal den Gesamtgasgehalt als Funktion der Gasgeschwindigkeit. Die aus den Entgasungsmessungen erhaltenen Werte stimmen gut mit den stationär gemessenen Gasgehalten überein. Die Ergebnisse für Methanol und Wasser fallen in einen engen Bereich zusammen, so daß man in diesem Bereich keinen Trend erkennen kann. Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse zeigt die Anwendbarkeit der Entgasungsmethode zur Bestimmung des Gasgehalts und dessen Struktur.

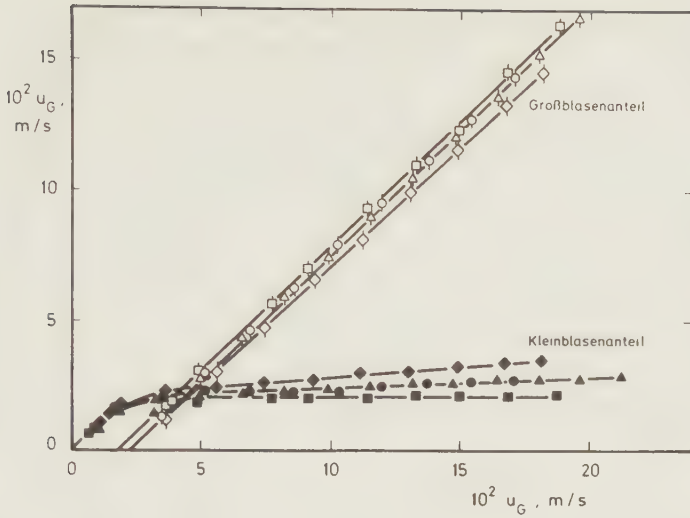


Abb. 6.1.3: Anteile der Klein- und Großblasen an den Gasgeschwindigkeiten

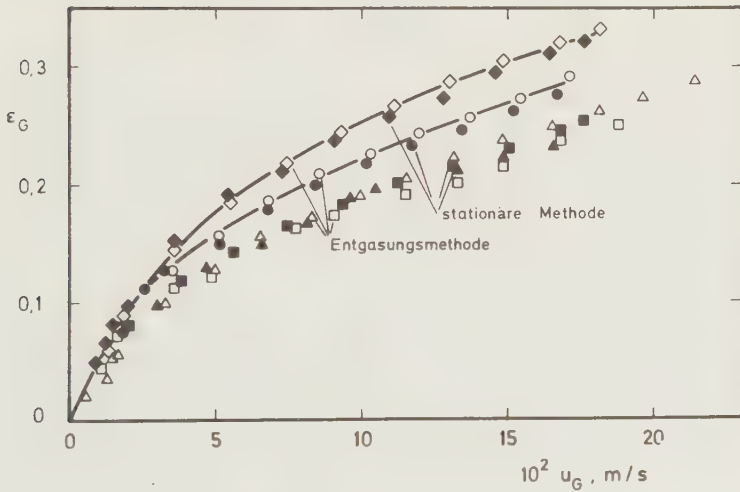


Abb. 6.1.4: Gasgehalt in Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit. Methodenvergleich

Abb. 6.1.5 zeigt die Änderung des Sauter-Durchmessers der Kleinblasen in den untersuchten Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit. Der Blasendurchmesser

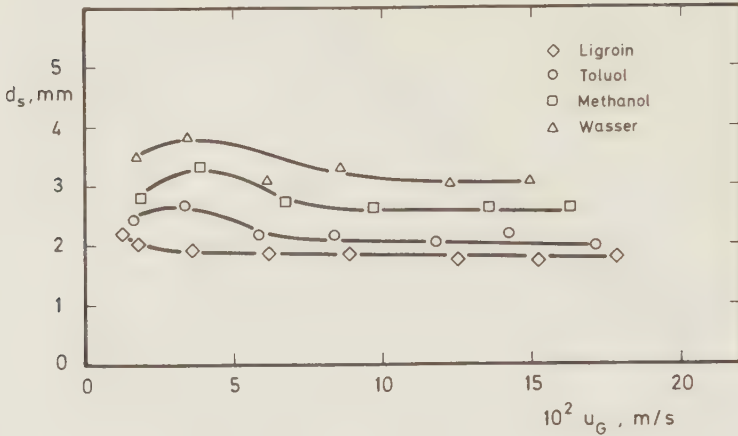


Abb. 6.1.5: Sauter-Durchmesser der Kleinblasen in Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit

wächst zunächst geringfügig mit steigender Gasgeschwindigkeit an, was auf ein noch nicht eingestelltes Gleichgewicht zwischen Blasenkoaleszenz und Blasenzerfall hinweist. Erst im voll ausgebildeten heterogenen Strömungsbereich ist der Durchmesser der Kleinblasen konstant. Etwas anders verhält sich Ligroin. Der Blasendurchmesser ist hier fast unabhängig vom Gasdurchsatz. Dies ist auf die Stabilität der erzeugten Blasen in Mischungen zurückzuführen. Abb. 6.1.6 zeigt den Sauter-Durchmesser in Ligroin beim stationären Betrieb (offene Symbole) und nach Abschalten der Gaszufuhr (gefüllte Symbole) als Funktion der Gasgeschwindigkeit. Wie aus den Daten in Abb. 6.1.6 hervorgeht, reagiert der Blasendurchmesser nach Abschalten der Gaszufuhr uneinheitlich auf Änderungen des Gasdurchsatzes und nimmt einen konstanten Wert erst bei höheren

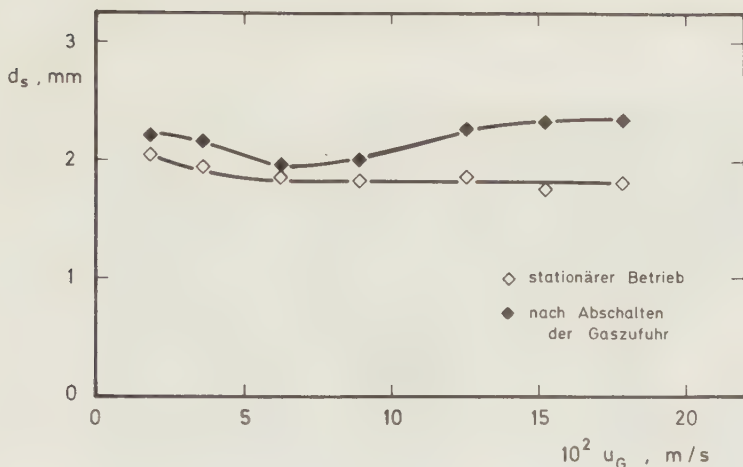


Abb. 6.1.6: Sauter-Durchmesser in Ligroin in Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit

Gasgeschwindigkeiten an. Da der Sauter-Durchmesser durch Auswerten photographischer Aufnahmen ermittelt wurde, war es möglich gleichzeitig die Änderung der Blasengestalt zu verfolgen. Beim stationären Betrieb sind annähernd kugelförmige Blasen zu beobachten, während die beim Entgasen aufgenommenen Blasen die Form eines Ellipsoides besitzen (Abb. 6.1.7a, 6.1.7b). Diese Formänderungen der Blasen sind bei allen untersuchten Flüssigkeiten zu beobachten.

Abb. 6.1.8 zeigt die Gasanteile in Toluol bei Begasung mit Luft und Helium. Die Gasgehalte wurden durch stationäre Messungen ermittelt. Sie nehmen mit steigender Gasdichte zu, sind jedoch mit Gasviskositäten nicht korrelierbar. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit denen von Öztürk et al. [34], die den Einfluß der Gaseigenschaften auf ϵ_G detailliert untersuchten.

Abb. 6.1.7: Blasenphotographien in Toluol bei $u_G = 14,22$ cm/s unter Verwendung der Lochplatte

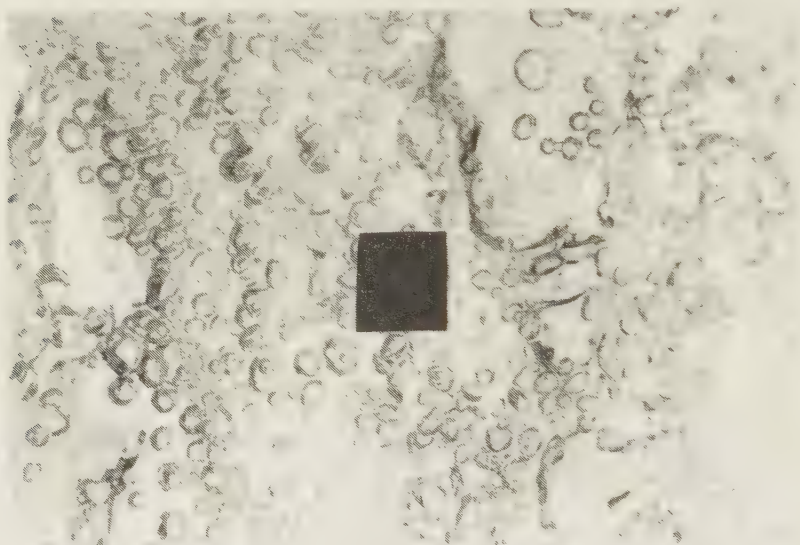


Abb. 6.1.7a: Beim stationären Betrieb

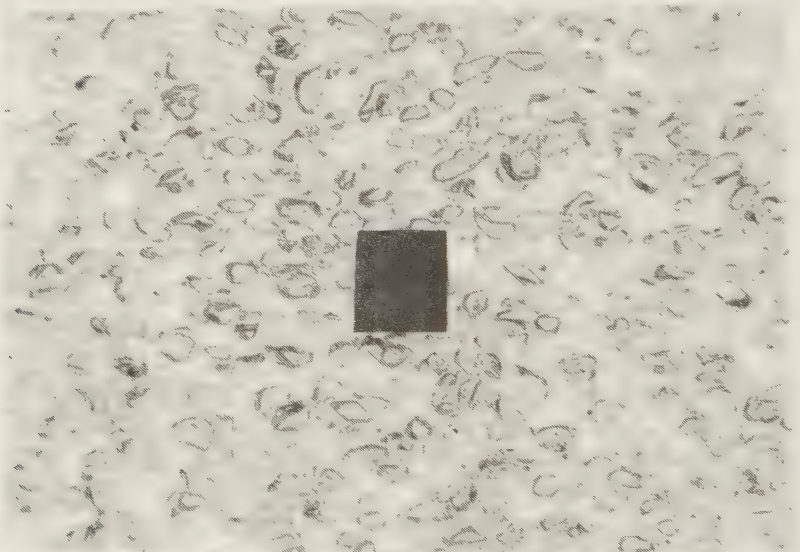


Abb. 6.1.7b: Nach Abschalten der Gaszufuhr

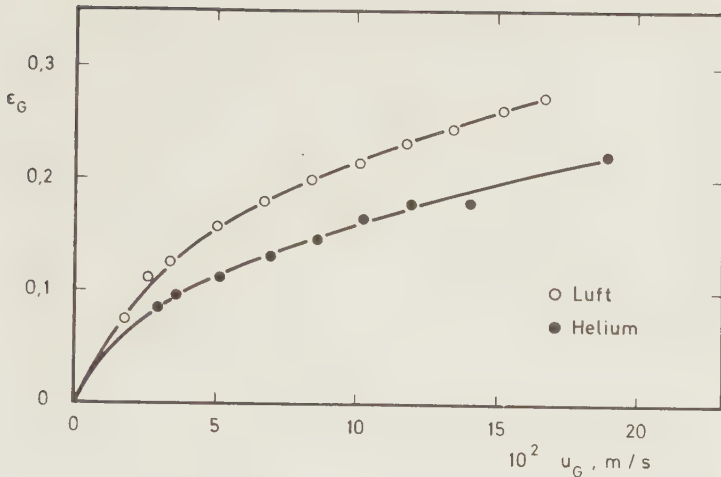


Abb. 6.1.8: Gasgehalt in Toluol in Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit beim Begasen mit Luft und Helium

Zusätzlich wurde der Einfluß des Gasverteilers auf den Gasgehalt und dessen Struktur untersucht. Abb. 6.1.9 und 6.1.10 zeigen die Ergebnisse dieser Untersuchungen in Ligroin bei Verwendung einer Lochplatte (LP) und einer Sinterplatte (SP) als Gasverteiler. Wie aus den Abbildungen hervorgeht, ist weder ein Effekt beim Gasgehalt (auch nicht für den Kleinblasenanteil) noch bei den Aufstiegs- geschwindigkeiten beider Blasenklassen zu beobachten. Der Vollständigkeit wegen wurde auch der Gasverteilereinfluß auf den Sauter-Durchmesser überprüft. Die Ergebnisse sind der Tab. 6.1.1 zu entnehmen, es ist kein signifikanter Unterschied zu erkennen. Diese Ergebnisse stehen wiederum im Einklang mit denen von Quicker et al. [26]. Diese Autoren untersuchten Gasgehalte in Xylol, Decalin und Paraffin- Gemischen ($C_{10} - C_{14}$), unter Verwendung von drei verschie- denen Gasverteilern und stellten fest, daß die Gasgehalte in einen engen Bereich zusammenfallen.

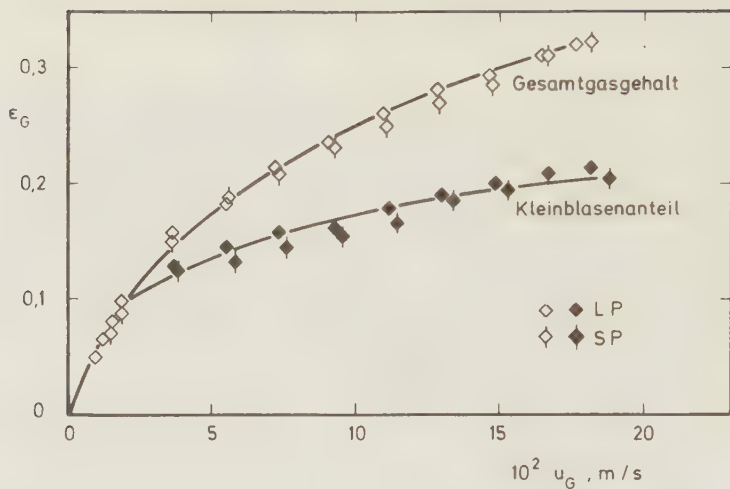


Abb. 6.1.9: Gesamt- und Kleinblasengasgehalt in Ligroin in Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit

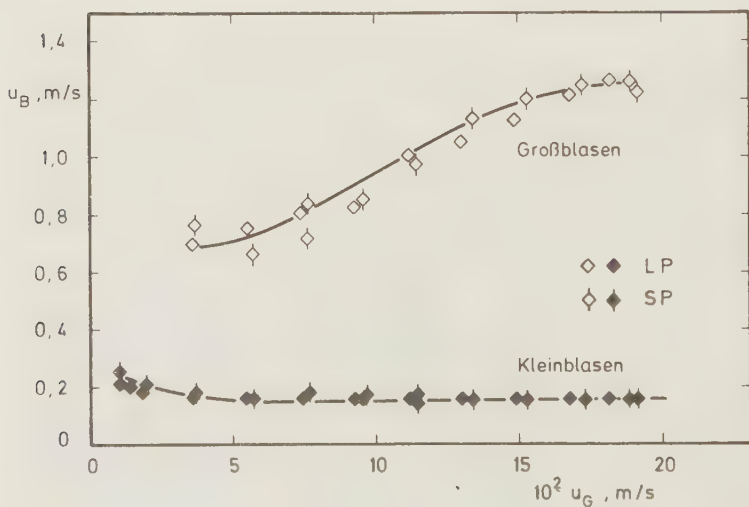


Abb. 6.1.10: Blasenauftiegs geschwindigkeit in Ligroin als Funktion der Gasgeschwindigkeit

Die erzielten Ergebnisse wurden mit Korrelationen aus der Literatur verglichen. Dabei zeigte sich, daß die von Akita und Yoshida [21] vorgeschlagene Korrelation eine untere Grenze für die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Meßwerte darstellt. Die von Bach und Pilhofer [23] vorgeschlagene empirische Gleichung stellt dagegen eine obere Grenze dar. Am besten beschreibt die gemessenen Daten die Korrelation von Hikita et al. [24] (Tab. 2.1). In dieser werden die physikalischen Eigenschaften der untersuchten Stoffsysteme weitestgehend berücksichtigt. Im Vergleich zu den anderen Beziehungen werden nämlich auch Gaseigenschaften wie Viskosität und Dichte einbezogen. Dennoch ist der mittlere Fehler bei der Beschreibung der Meßdaten durch die Korrelation von Hikita et al. 17,3 % (Tab. 6.1.2). Abb. 6.1.11 zeigt ein Paritätsdiagramm in dem experimentelle und nach Hikita et al. berechnete Werte dargestellt sind. Daher

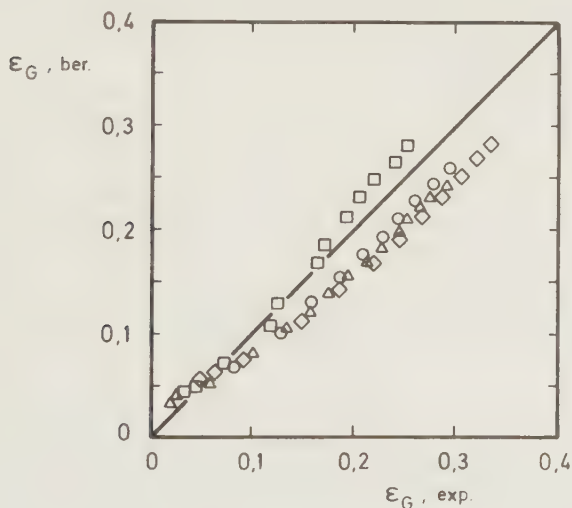


Abb. 6.1.11: Paritätsdiagramm berechneter und experimenteller Gasgehalte nach der Korrelation von Hikita et al.

Tab. 6.1.2: Vergleich der Gasgehalte mit einigen Korrelationen

Korrelation	Relativer Fehler, %	
	original Gl.	modifizierte Gl.
Akita und Yoshida [21]	30,2	19,3
Bach und Pilhofer [23]	38,4	13,2
Hikita et al. [24]	17,3	10,9

wurden die Korrelationen dahingehend modifiziert, daß die Parameter (Koeffizienten und Exponenten) neu angepaßt wurden unter Beibehaltung der Struktur der dimensionslosen Beziehung. Die optimierenden Anpassungen führten zu folgenden Gleichungen (vgl. Tab. 2.1)

$$\frac{\epsilon_G}{(1 - \epsilon_G)} = 0,221 \cdot \left(\frac{g \cdot d_R^2 \cdot \rho_L}{\sigma} \right)^{0,137} \cdot \left(\frac{g \cdot d_R^3}{v_L^2} \right)^{0,087} \cdot \frac{u_G}{\sqrt{g \cdot d_R}}, \quad (6.1.1)$$

$$\frac{\epsilon_G}{(1 - \epsilon_G)} = 3,91 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\rho_L^2}{\mu_L \cdot g (\rho_L - \rho_G)} \right)^{0,70} \cdot u_G^{0,76}, \quad (6.1.2)$$

$$\epsilon_G = 0,14 \left(\frac{u_G \cdot \mu_L}{\sigma} \right)^{0,67} \cdot \left(\frac{\mu_L \cdot g}{\rho_L \cdot \sigma^3} \right)^{-0,30} \cdot \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{0,18} \cdot \left(\frac{\mu_G}{\mu_L} \right)^{0,38} \cdot (6.1.3)$$

Die mittleren Fehler der Beschreibung der Meßdaten durch die modifizierten Gleichungen zeigt ebenfalls Tab. 6.1.2. Man kann eine wesentliche Verbesserung der Beschreibung in allen drei Fällen feststellen. Aber bei Prüfung der Anwendbarkeit der modifizierten Gleichungen zur Beschreibung der Ergebnisse anderer Autoren zeigte sich, daß z.B. die Daten von Öztürk et al. [34] wesentlich besser durch die Originalgleichungen beschrieben werden. Da im Rahmen dieser Arbeit nur vier organische Flüssigkeiten eingesetzt wurden, wird auf den Vorschlag einer modifizierten Korrelation verzichtet und stattdessen die Anwendung der Korrelation von Hikita et al. [24] in Originalform empfohlen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die einfach durchzuführenden Gasgehaltsmessungen recht umfangreiche Informationen liefern können. Durch dynamische Entgasungsmessungen lassen sich Detailkenntnisse erhalten, die die Aufstellung strukturierter Gasgehaltsmodelle ermöglichen. Die vereinfachende Annahme zweier diskreter Blasengrößen bei höheren Gasgeschwindigkeiten wurde durch experimentell ermittelte Kurvenverläufe nahegelegt. Allein aus dem stationären Gasgehalt und dem gut bestimmbaren Verlauf während der Entgasung der Kleinblasen, lassen sich die jeweiligen Gasanteile und Aufstiegsgeschwindigkeiten bzw. Leerrohrgasgeschwindigkeiten beider Klassen ermitteln. Die Kenntnis der Gasgehaltsstruktur ermöglicht u.a. eine entsprechende Zuordnung von Stoffübergangszahlen und läßt einige Erscheinungen aufklären, deren modellmäßige Erfassung sonst nicht möglich ist.

Die durchgeführten Messungen bestätigen die Anwendbarkeit der Korrelation von Hikita et al. zur Bestimmung der Gasgehalte in organischen Medien. Andererseits aber wurde auch deutlich, daß bei der Anwendung von empirischen Korrelationen große Vorsicht geboten ist.

6.2 Volumenbezogene Stoffübergangszahlen

Nachdem die Ergebnisse der Gasgehaltsmessungen diskutiert wurden, sollen die gemessenen Stoffübergangszahlen vorgestellt werden. Abb. 6.2.1 zeigt zunächst die integralen $k_L a$ -Werte für alle vermessenen Flüssigkeiten in Abhängigkeit vom Gasdurchsatz. Die Daten in Abb. 6.2.1 wurden mit der dynamischen Methode bei einer Ruheshöhe von 3,2 m und unter Verwendung der Lochplatte erzielt. Der Wert der volumenbezogenen Stoffübergangszahl steigt mit zunehmender

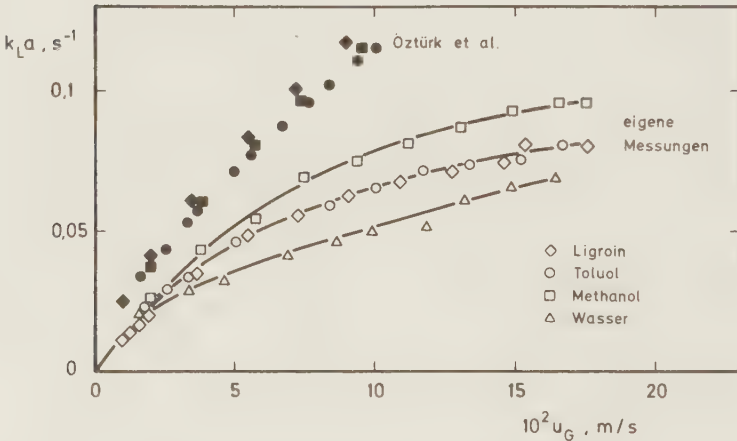


Abb. 6.2.1: Volumenbezogene Stoffübergangszahl als Funktion der Gasgeschwindigkeit

Gasgeschwindigkeit an. Ein zunächst überraschender Effekt sind die höheren Stoffübergangszahlen in Methanol im Gegensatz zu Ligroin und Toluol. Nach Abb. 6.1.1 in der die Gasgehalte in Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit für alle Flüssigkeiten dargestellt sind, müßten die Stoffübergangszahlen aufgrund der höheren Gasgehalte in Ligroin und

Toluol größer sein als in Methanol und Wasser. Zusätzlich wurden die anhand der Korrelation von Öztürk et al. [34] vorhergesagten Werte in Abb. 6.2.1 eingetragen (gefüllte Symbole). Die Unstimmigkeiten waren Anlaß zu Untersuchungen des $k_L a$ -Wertes unter Variation der Dispersionshöhe. Abb. 6.2.2 zeigt die $k_L a$ -Werte in Methanol bei verschiedenen

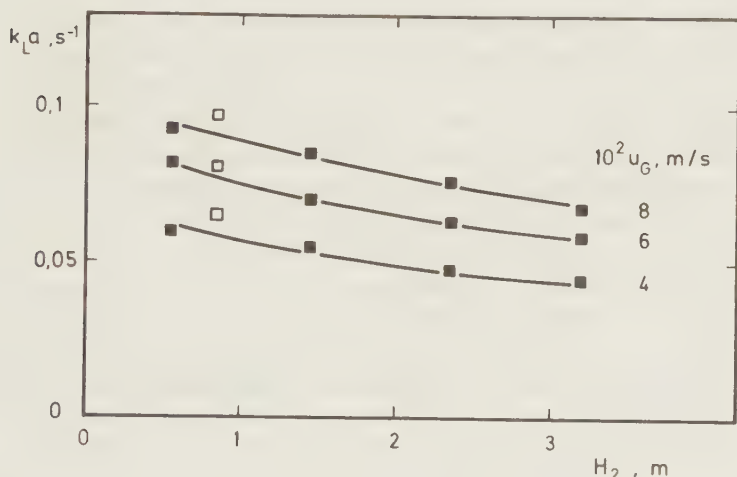


Abb. 6.2.2: $k_L a$ -Werte in Methanol in Abhängigkeit von der Füllhöhe unter Variation der Gasgeschwindigkeit

Gasdurchsätzen in Abhängigkeit von der Flüssigkeitshöhe. Ferner sind auch die Meßwerte von Öztürk et al. (Füllhöhe 85 cm) mit in das Diagramm aufgenommen (offene Symbole). Bei geringer Füllhöhe entsprechen die $k_L a$ -Werte nahezu denen von Öztürk et al., mit zunehmender Höhe nehmen sie jedoch deutlich ab. Dieser Trend ist bei Toluol und Ligroin ebenfalls zu beobachten, aber nicht bei Wasser. Die in Wasser gemessenen Stoffübergangszahlen sind unabhängig von der Füllhöhe und stimmen gut mit den von Öztürk et al. vorgestellten Daten überein. Wegen der Unabhängigkeit des Gasge-

halts von der Höhe dürfte es sich um scheinbare Abhängigkeiten handeln, die durch unkorrekte Annahmen bzw. durch die Anwendung eines ungeeigneten Modells bei Auswertung der Konzentrationsverläufe bedingt sein können.

Bei der dynamischen Methode wird u.a. vorausgesetzt, daß die Sättigungskonzentration der Gaskomponente in der Flüssigphase (c_L^*) eine Konstante ist. Diese Bedingung ist nicht erfüllt, wenn eine Verarmung der Gasphase an Sauerstoff eintritt. In Tabelle 6.2.1 sind die Löslichkeiten von Sauerstoff in den eingesetzten Medien angegeben. Anhand der Henry-Konstanten läßt sich feststellen, daß die Sauerstoff-Löslichkeit in Methanol und Toluol ca. siebenmal größer ist als die in Wasser. Zusätzlich ist der Einfluß des hydrostatischen Drucks auf c_L^* zu berücksichtigen.

Tab. 6.2.1: Henry-Konstanten von O_2 in organischen Flüssigkeiten bei 20°C [62]

Flüssigkeit	Wasser	Methanol	Toluol
$10^{-4} \text{ He, Pa m}^3/\text{mol}$	7,32	1,05	1,07

Unter vereinfachten Annahmen (Propfenströmung und Volumenkonstanz) ist es möglich die Sauerstoff-Restanteile in der Abluft zu berechnen. Die entsprechende Massenbilanz lautet:

$$\frac{u_G \cdot P}{RT} dx = -k_L a \left(\frac{P}{P_{He}} \cdot x - O \right) dL \quad (6.2.1)$$

Für die Randbedingungen:

$$L = 0 \quad x = x_0, \quad (6.2.2)$$

$$L = L \quad x = x_1, \quad (6.2.3)$$

liefert die Integration:

$$\frac{u_G \cdot P}{RT} \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx}{x} = -k_L a \frac{P}{He} \int_0^L dL, \quad (6.2.4)$$

$$\frac{x_1}{x_0} = \exp - \frac{k_L a \cdot L}{u_G} \cdot \frac{RT}{He}. \quad (6.2.5)$$

Bei einer angenommenen Gasgeschwindigkeit (u_G) von 0,1 m/s, einer Dispersionshöhe von 3 m und durch Einsetzen der jeweiligen $k_L a$ -Werte ($k_L a_{H_2O} = 0,08 \text{ s}^{-1}$, $k_L a_{CH_3OH} = 0,10 \text{ s}^{-1}$) errechnen sich nach Gl. (6.2.5) O_2 -Restanteile von 90 % für Wasser und 50 % für Methanol. Dieser Sachverhalt ist die Folge der guten Sauerstoff-Löslichkeit und ist typisch für organischen Medien (vgl. Tab. 6.2.1). Dies ist auch die Ursache der zu kleinen Stoffübergangszahlen bei großen Dispersionshöhen. Aufgrund der kleineren Sättigungskonzentrationen ($c_L^* = f(h, t)$), die bei der Auswertung nicht berücksichtigt werden ($c_L^* = \text{const.}$), kommt es zu einer Überschätzung der Triebkraft, die konsequenterweise zu einer Erniedrigung der Stoffübergangszahlen führt. Bei hohen Gasdurchsätzen stellt sich ein zusätzliches Problem: Bei heterogener Blasengrößenverteilung kann die Abreicherung in den Klein- und Großblasen sehr unterschiedlich sein. Eine vereinfachte Modellrechnung soll das Problem veranschaulichen. Nach Schumpe [29] läßt sich für eine kugelförmige Einzelblase des Durchmessers (d_B), aus der ein Gas in die umgebende Flüssigkeit absorbiert wird, folgende Stoffbilanz aufstellen:

$$- \frac{d}{dt} \left(\frac{\pi}{6} d_B^3 \frac{P \cdot x}{RT} \right) = \pi d_B^2 k_L \frac{P \cdot x}{He}. \quad (6.2.6)$$

Zur Vereinfachung wird vorausgesetzt, daß die Blasengröße (d_B) und der Gesamtdruck (P) konstant sind. Damit folgt

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{6} d_B \frac{x}{RT} \right) = - \frac{k_L}{He} \cdot x. \quad (6.2.7)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung unter den Randbedingungen:

$$t = 0 \quad x = x_0, \quad (6.2.8)$$

$$t = \tau \quad x = x_1, \quad (6.2.9)$$

liefert den Molenbruch des Gases beim Verlassen der Dispersion (x_1).

$$\ln \frac{x_1}{x_0} = - \frac{6}{d_B} \frac{RT}{He} \cdot k_L \cdot \tau. \quad (6.2.10)$$

In Tab. 6.2.2 sind unter der Annahme eines gleichen Stoffübergangskoeffizienten $k_L(\text{CH}_3\text{OH}) = 3 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ und einer Dispersionshöhe von 3 m die Sauerstoff-Restanteile (x_1/x_0) beim Verlassen der Dispersion angegeben. Wie die Abschätzung zeigt, ist aufgrund der verschiedenen Verweilzeiten bei den Kleinblasen nur ein Restanteil von 12 % vorhanden, wogegen die Großblasen einen Sauerstoff-Restanteil von 95 % aufweisen. Unter diesen Umständen führt ein integrales

Tab. 6.2.2: Angenommene Größen bei der Abschätzung des O_2 -Restanteils in Methanol

Blasenart	Kleinblasen	Großblasen
$10^3 d_B, \text{ m}$	3	30
$u_B, \text{ m/s}$	0,2	0,8
$\tau, \text{ s}$	15	3,75
$\frac{x_1}{x_0}$	0,12	0,95

Modell grundsätzlich zu einer Überschätzung der Absorptionsrate. Bei Annahme gleicher Gasanteile für beide Blasenklas-

sen ($\epsilon_{G,S} = \epsilon_{G,1}$) errechnet sich ein Sauerstoff-Restanteil von 78 %. Unter der Verwendung eines mittleren Wertes von Verweilzeit und Blasendurchmesser dagegen bekommt man einen zu kleinen Restanteil von 68 %. Eine graphische Darstellung dieser vereinfachten Modellierung zeigt Abb. 6.2.3.

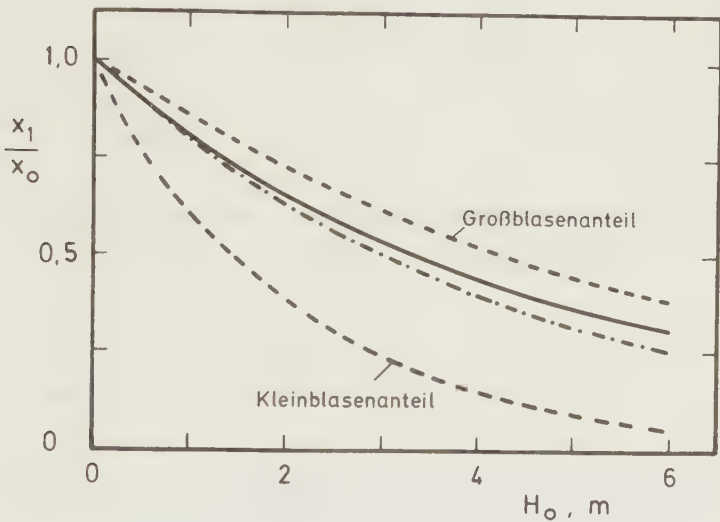


Abb. 6.2.3: Vergleich des integralen (---) und strukturierten (—) Modells laut Gl. (6.2.10)

Eine detailliertere Modellierung dieser Effekte ist grundsätzlich möglich. Hierauf wurde jedoch verzichtet. Durch Beschränkung der Stoffübergangsmessungen auf geringe Dispersionshöhen ($H_2 < 1$ m) wurden die Fehler vernachlässigbar gehalten.

In Abb. 6.2.4 sind die volumenbezogenen Stoffübergangszahlen in Toluöl als Funktion der Gasgeschwindigkeit dargestellt. Diese Ergebnisse wurden durch Desorptionsmessungen in einem Heliumstrom ermittelt. Dabei wurde die mit Sauer-

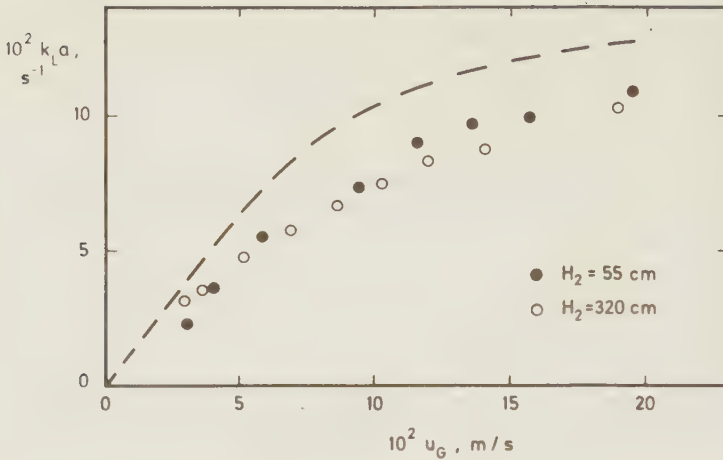


Abb. 6.2.4: $k_L a$ -Werte in Toluol in Abhängigkeit vom Gasdurchsatz (Desorptionsmessungen mit Helium)

stoff gesättigte Flüssigkeit mit Helium begast, und die O_2 -Konzentrationsabnahme in der Flüssigphase verfolgt. Die so erhaltenen Stoffübergangszahlen sind im Vergleich zu den durch Absorptionsmessungen mit Luft bestimmten Werten (gestrichelte Linie) kleiner. Diese Differenz beruht auf der kleineren Heliumdichte, die die Größe des $k_L a$ -Wertes beeinflusst [34].

Zusätzlich wurde in Toluol und Ligroin der Einfluß der Gasverteilerart auf die Größe des $k_L a$ -Wertes geprüft. Abb. 6.2.5 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen in Ligroin. Es ist keine Abhängigkeit von der Art des Gasverteilers zu beobachten. Dieser Sachverhalt ist eine Konsequenz sowohl der nahezu unveränderten Blasengrößenverteilung (vgl. Tab. 6.1.1) als auch des Gasgehalts (vgl. Abb. 6.1.9) beim Wechsel der Gasverteilerart.

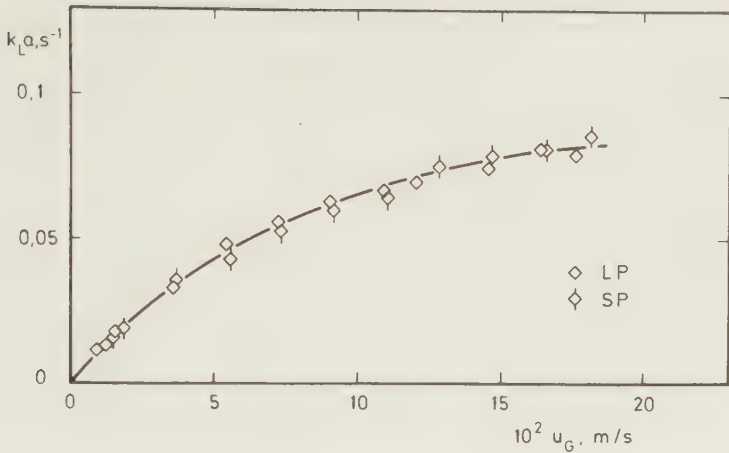


Abb. 6.2.5: $k_L a$ -Werte in Ligroin in Abhängigkeit vom Gasdurchsatz

Im nächsten Diagramm (Abb. 6.2.6) sind noch einmal die $k_L a$ -Werte in Methanol als Funktion der Gasgeschwindigkeit dargestellt. Die gefüllten Symbole stehen für die stationär gemessenen Werte, die offenen dagegen für dynamisch bestimmte ($H_2 = 55$ cm). Eine gute Übereinstimmung der gemessenen Daten ist zweifellos zu erkennen. Wegen der relativ schnell erreichten Sättigungskonzentrationen der Flüssigphase besonders bei höheren Gasdurchsätzen, ist es unmöglich gewesen die O_2 -Konzentrationsprofile aufzunehmen und damit auch die $k_L a$ -Werte in diesem Bereich zu ermitteln.

Die dynamische Entgasungsmethode liefert als Ergebnis die jeweiligen Werte des Gasgehalts, der Leerrohr- und Aufstiegsgeschwindigkeit für das Klein- und Großblasenkollektiv. Diese Informationen zusammen mit den Stoffübergangszahlen, die bei geringen Dispersionshöhen gemessen wurden, erlauben es, den beiden Blasenklassen individuelle $k_L a$ -Werte zuzuordnen.

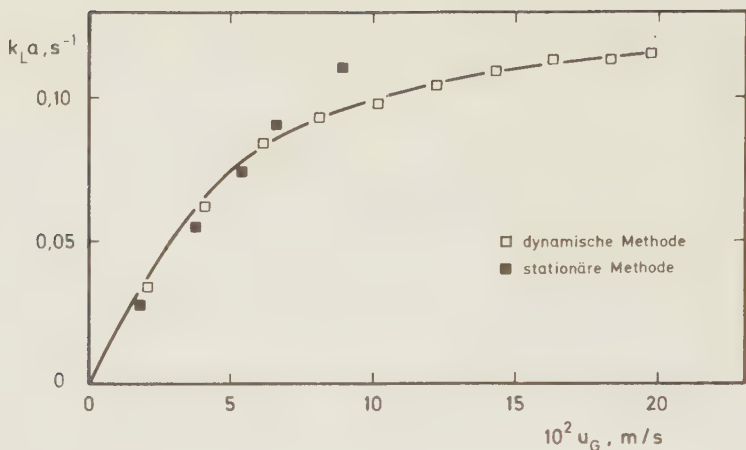


Abb. 6.2.6: Volumenbezogene Stoffübergangszahlen in Abhängigkeit vom Gasdurchsatz für Methanol

Der Kleinblasenanteil wird abgeschätzt aus dem bei kleiner Gasgeschwindigkeit im homogenen Bereich ermittelten Quotienten ($k_L a / \epsilon_G$) und dem aus den Entgasungsmessungen bestimmten Kleinblasengasgehalt bei höheren Gasgeschwindigkeiten.

$$(k_L a)_S = \left(\frac{k_L a}{\epsilon_G} \right)_{\text{hom}} \cdot \epsilon_{G,S} \quad (6.2.11)$$

Dieser Quotient $(k_L a / \epsilon_G)_{\text{hom}}$ beträgt für die untersuchten Flüssigkeiten:

Wasser	0,30 s $^{-1}$,
Methanol	0,45 s $^{-1}$,
Toluol	0,26 s $^{-1}$,
Ligroin	0,21 s $^{-1}$.

Die Differenz zum integralen $k_L a$ -Wert wird den Großblasen zugeordnet

$$(k_L a)_1 = k_L a - (k_L a)_s \quad (6.2.12)$$

Dieser Ansatz setzt aber voraus, daß die Qualität der Kleinblasen sich bei höheren Gasgeschwindigkeiten nicht wesentlich ändert. Bestätigt wurde dies durch photographische Ermittlung des Sauter-Durchmessers der Kleinblasen (vgl. Abb. 6.1.5) der in etwa konstant ist. Die Abb. 6.2.7 und 6.2.8 zeigen beispielsweise die erhaltene Aufspaltung der Stoffübergangszahlen. In Toluol (Abb. 6.2.7) stimmt der integrale $k_L a$ -Wert (bei $H_2 = 55$ cm) gut überein mit dem durch die Korrelation von Öztürk et al. [34] vorhergesagten Werten, die als strichpunktierte Linie eingetragen sind. Der Beitrag der Kleinblasen steigt nur wenig mit dem Gasdurchsatz an und beträgt bei $u_G = 15$ cm/s etwa 1/3 des Gesamt-

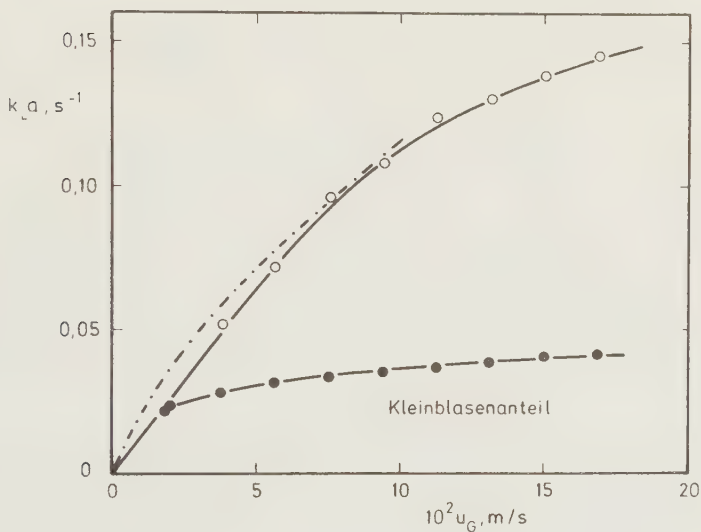


Abb. 6.2.7: Zuordnung der $k_L a$ -Werte in Toluol als Funktion des Gasdurchsatzes
(o - integrale Werte, • Kleinblasenanteil)

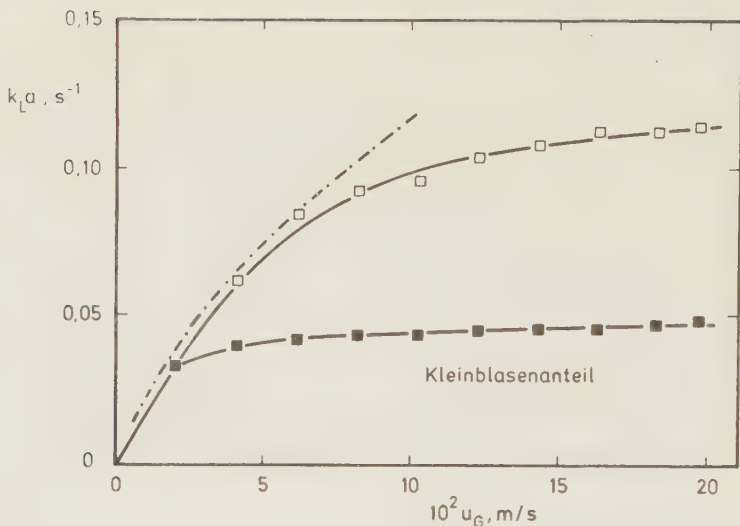


Abb. 6.2.8: Zuordnung der k_{La} -Werte in Methanol als Funktion des Gasdurchsatzes
(□ integrale Werte, ■ Kleinblasenanteil)

wertes. In Methanol (Abb. 6.2.8) dagegen ist die Übereinstimmung ebenfalls recht gut bei niedrigen Gasgeschwindigkeiten. Bei höheren Gasdurchsätzen knickt die Kurve aber leicht ab. Anders als bei Toluol tragen die Großblasen in Methanol weniger zum Stoffübergang bei; bei 15 cm/s sind die Beiträge beider Blasenklassen nahezu gleich.

Abb. 6.2.9 zeigt die Phasengrenzfläche der Kleinblasen in Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit in den untersuchten Flüssigkeiten (die Phasengrenzfläche a wurde nach Gl. (2.2.4) errechnet). Aus dem Diagramm geht hervor, daß die Phasengrenzfläche in Ligroin am größten ist, die in Wasser und Methanol dagegen wesentlich kleiner sind und in einen engen Bereich zusammenfallen. Dazwischen liegt die für Toluol ermittelte Phasengrenzfläche. Dieser Sachverhalt

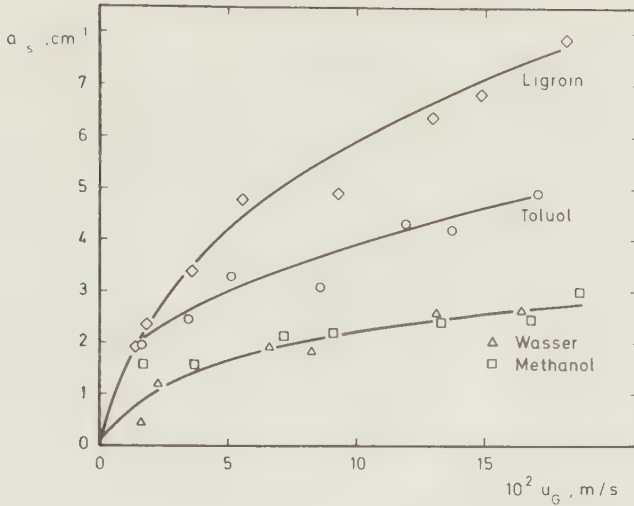


Abb. 6.2.9: Phasengrenzfläche des Kleinblasenanteils in Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit

in Ligroin ist durch den relativ hohen Gasgehalt der Kleinblasen (vgl. Abb. 6.1.1) sowie durch den relativ kleinen Sauter-Durchmesser der Kleinblasen (Tab. 6.1.1) bedingt. Daher ist es von besonderem Interesse aufzuklären, weshalb keine entsprechend großen Stoffübergangszahlen in Ligroin zu beobachten sind (Abb. 6.2.1). Da die volumenbezogene Stoffübergangszahl das Produkt aus dem flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten (k_L) und der Phasengrenzfläche (a) ist, könnte die Ursache für dieses Verhalten in der Größe des k_L -Wertes liegen. Anhand der vorhandenen Zuordnung der Stoffübergangszahlen der entsprechenden Blasenklasse und der Kenntnis der Phasengrenzfläche des Kleinblasenanteils (a_s), ist es möglich den $k_{L(s)}$ -Wert zu ermitteln. Abb. 6.2.10 zeigt den Stoffübergangskoeffizienten des Kleinblasenanteils $k_{L(s)}$ in Abhängigkeit vom Sauter-Durchmesser für alle vier Flüssigkeiten. Anhand des Dia-

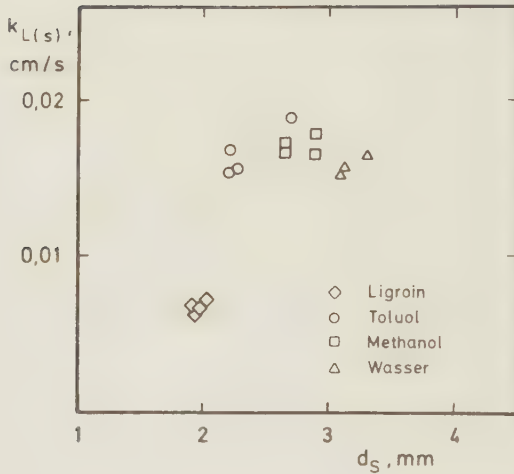


Abb. 6.2.10: Stoffübergangskoeffizient in Abhängigkeit vom Sauter-Durchmesser der Kleinblasen

gramms läßt sich ein deutlicher Übergang von niedrigen k_L -Werten (Ligroin) zu höheren Werten (Wasser, Methanol, Toluol) beobachten. Die Größe des Stoffübergangskoeffizienten hängt im wesentlichen von der Blasengröße und der Strömung um die Blase ab. Calderbank et al. [63] haben die Abhängigkeit des k_L -Wertes vom Blasendurchmesser untersucht. Sie stellten fest, daß sich kleine Blasen mit dem an der Phasengrenzfläche haftenden Flüssigkeitsfilm wie starre Kugeln verhalten. Blasen mit größerem Durchmesser dagegen weisen eine bewegliche und oszillierende Oberfläche auf, was höhere Grenzflächen-Erneuerungsraten verursacht. Dieser Trend ist deutlich in Abb. 6.2.11a und 6.2.11b zu erkennen. Die dargestellten Blasenphotographien in Wasser und Ligroin bei vergleichbaren Gasdurchsätzen veranschaulichen diesen Effekt. Demnach liegt die Ursache der relativ niedrigen Stoffübergangszahlen in Ligroin bei dem niedrigen Wert des Stoffübergangskoeffizienten (k_L). Die große Phasengrenz-

Abb. 6.2.11 : Blasenphotographien bei stationärem Betrieb
(Lochplatte; Höhe des Rechtecks: 9,3 mm)

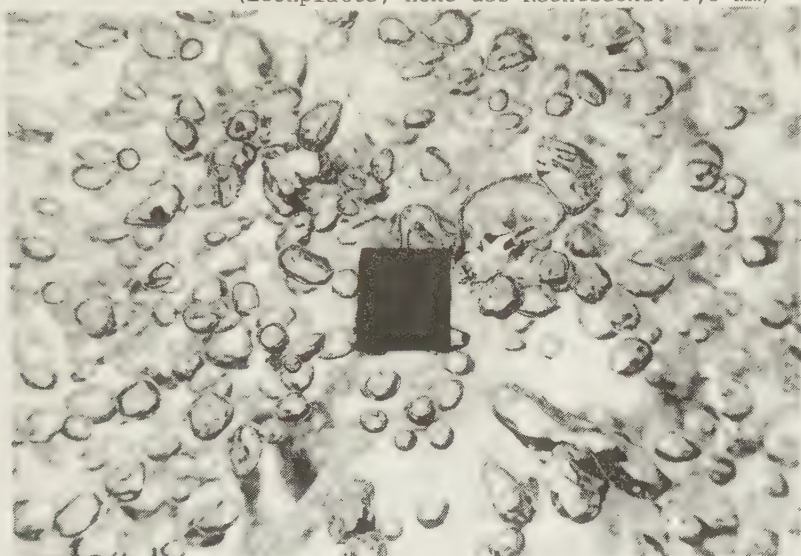


Abb. 6.2.11a: In Wasser bei $u_G = 17,0$ cm/s

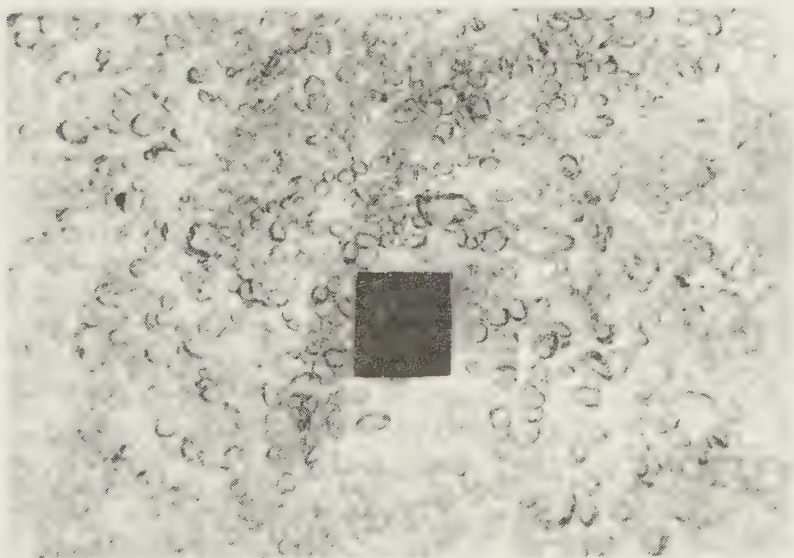


Abb. 6.2.11b: In Ligroin bei $u_G = 17,9$ cm/s

fläche (a) in Ligroin kompensiert teilweise den fast 2-fach kleineren k_L -Wert, so daß die $k_L a$ -Werte in den Bereich zwischen den Werten in Toluol und den der beiden anderen Flüssigkeiten fallen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Ermittlung der volumenbezogenen Stoffübergangszahlen auf der Basis von Gelöstsauerstoff-Messungen in organischen Medien einige Probleme mit sich bringt. Aufgrund der relativ hohen Sauerstoff-Löslichkeit in diesen Medien tritt eine scheinbare Abhängigkeit von der Dispersionshöhe auf, die sich korrekt nur durch Einsatz eines aufwendigeren Modells bei Auswertung der Konzentrations-Zeit-Verläufe beseitigen läßt. Wegen des Auftretens zweier diskreter Blasenklassen mit unterschiedlicher Verweilzeit ist zusätzlich die Sauerstoff-Verarmung uneinheitlich. Daher wäre es streng genommen notwendig, ein Zweiblasenklassenmodell anzuwenden. Das ist prinzipiell möglich, da aus den dynamischen Entgasungsmessungen die nötigen Informationen erhältlich sind. Außerdem ermöglichen diese die Zuordnung der Stoffübergangszahlen zur jeweiligen Blasenklasse. Damit ist es auch möglich, die Umsätze in den Klein- und Großblasen abzuschätzen.

Die verhältnismäßig kleinen Stoffübergangszahlen in Ligroin (Paraffin-Gemisch) sind durch den kleinen Wert des Stoffübergangskoeffizienten k_L verursacht. Nicht immer führen hohe Gasgehalte mit großen Kleinblasenanteilen zu großen $k_L a$ -Werten. Wenn der Blasendurchmesser relativ klein bleibt, verhalten sich solche Blasen wie starre Kugeln, was zu kleinen Stoffübergangskoeffizienten und dementsprechend niedrigen $k_L a$ -Werten führt. Ferner kann die Korrelation von Öztürk et al. [34] zur Beschreibung der $k_L a$ -Werte in organischen Medien empfohlen werden. Eine Extrapolation über den untersuchten Bereich der Gasgeschwindigkeit hinaus führt aber zu einer Überschätzung der Stoffübergangszahl.

6.3 Verweilzeitverhalten der Gasphase

Abschließend sollen die Ergebnisse der Verweilzeitmessungen der Gasphase vorgestellt und diskutiert werden.

Zunächst zeigen Abb. 6.3.1a - d die experimentellen Verweilzeitkurven für verschiedene Gasgeschwindigkeiten der vermessenen Stoffsysteme. Mit zunehmender Gasgeschwindigkeit läßt sich in allen Fällen eine deutliche Änderung der Kurvenform beobachten. Dieser Sachverhalt ist durch Änderung der Gasgehaltsstruktur bei der Erhöhung des Gasdurchsatzes zu erklären. Die bei höheren Gasgeschwindigkeiten existierenden, schnell aufsteigenden Großblasen transportieren die zudosierte Spurstoffmenge schneller als dies der Fall bei den Kleinblasen ist. Vergleicht man die Stoffsysteme miteinander, so läßt sich bezüglich der Verweilzeit des Spurgases folgende Reihe aufstellen: Wasser > Methanol Toluol > Ligroin. Dieser Trend steht im Einklang mit den durch die Entgasungsmethode gelieferten Informationen (vgl. Abb. 6.1.1 - 6.1.2). Demnach sinkt der Großblasenanteil des Gasgehalts in der aufgeführten Reihe zugunsten des Kleinblasenanteils. Dies macht sich besonders bemerkbar bei hohen Gasdurchsätzen.

Die Verweilzeit des Gesamtsystems setzt sich additiv aus der Verweilzeit im Gasverteiler, in der Blasensäule sowie der Nebenstrecke zusammen (vgl. 5.3). Die die Nebenstrecke kennzeichnenden Parameter wurden durch separate Messungen ermittelt und sind der Tabelle A14 zu entnehmen. Abb. 6.3.2 zeigt die für die Nebenstrecke aufgenommenen Verweilzeitkurven für drei verschiedene Gasgeschwindigkeiten. In das Diagramm wurden zusätzlich die entsprechenden simulierten Verläufe mit aufgenommen. Es ist eine gute Beschreibung durch das angewandte Modell bei allen Gasgeschwindigkeiten zu beobachten.

Nach Kap. 5.3 wurden die experimentellen Daten mit dem Zweiblasenklassenmodell modelliert. Das Ergebnis dieser

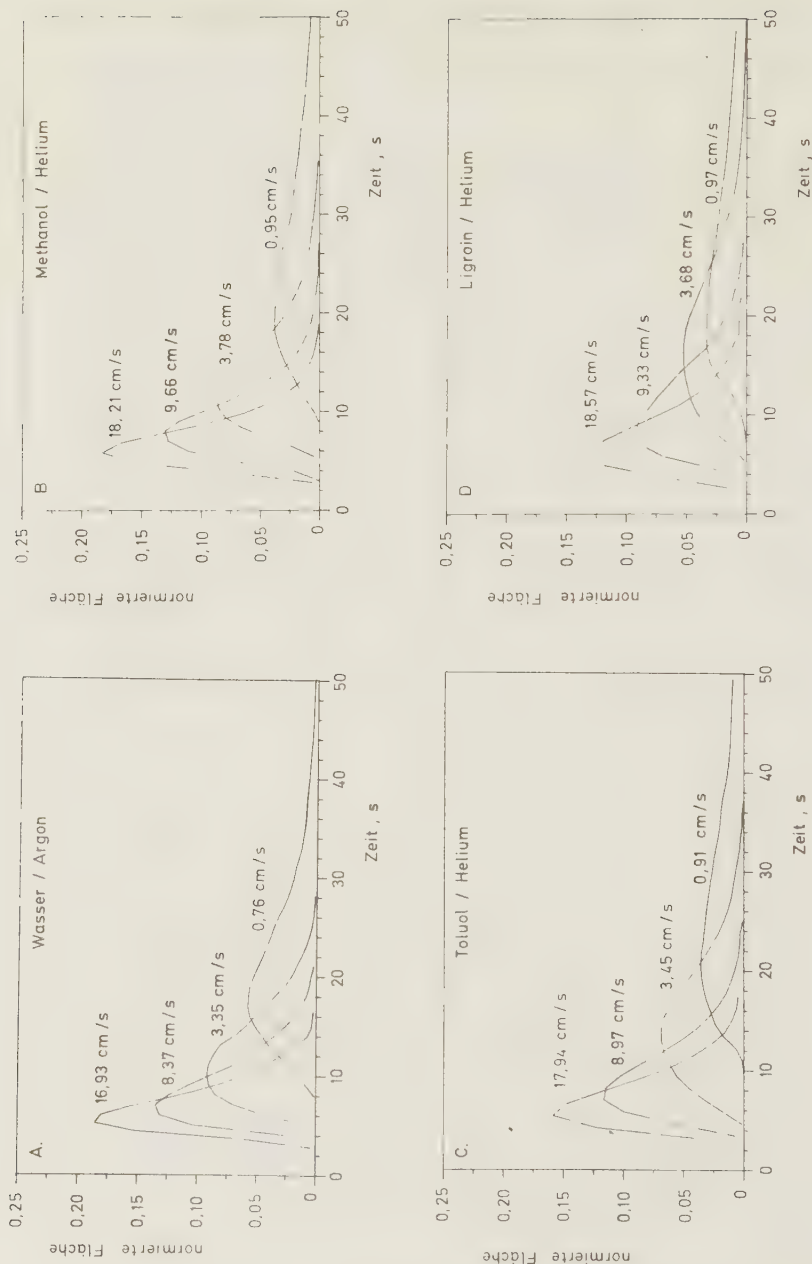


Abb. 6.3.1a - d: Experimentelle Verweilzeitverteilungen

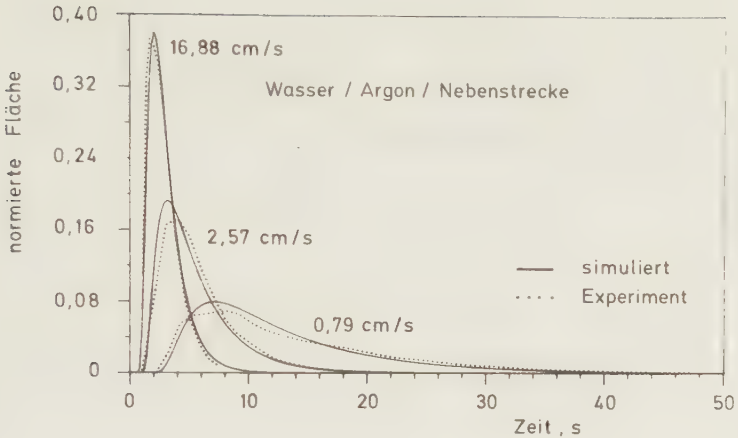


Abb. 6.3.2: Verweilzeitverhalten der Nebenstrecke

Rechnungen ist für ein willkürlich ausgesuchtes, jedoch representatives Beispiel in Abb. 6.3.3 dargestellt. Das zunächst überraschende Ergebnis der schlechten Beschreibung der Meßdaten durch das so formulierte Zweiblasenklassenmodell (vgl. Kap. 5.3) gab Anlaß Rechnungen mit einem Einblasenklassenmodell durchzuführen. Im Gegensatz zum Zweiblasenklassenmodell durchfließt der Gesamtvolumenstrom ($\dot{V}_O$) das Zellenmodell mit Rücklauf (BFCM). Das Ausgangssignal aus der letzten Zelle ist ebenfalls das Eingangssignal für die erste Zelle der Nebenstrecke. Ferner ist in Abb. 6.3.3 die mit dem Einblasenklassenmodell simulierte Kurve eingezeichnet. Die gute Beschreibung der Meßdaten durch das einfachere Modell ist offensichtlich. Da das bei allen Flüssigkeiten unabhängig vom Gasdurchsatz der Fall ist, wurden die Meßdaten unter Anwendung des Einblasenklassenmodells ausgewertet. Mittels nicht-linearer Regression wurde das Rücklaufverhältnis γ optimiert. Die Ergebnisse dieser Optimierungen sind in Tab. A15 - A18 vorgestellt. Ergänzend wurde die Sensitivität des BFCM-

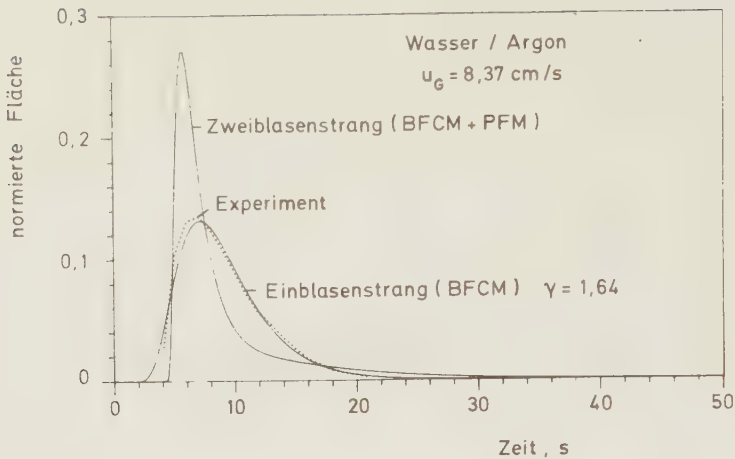


Abb. 6.3.3: Beschreibung der Meßdaten durch Modelle

Modells auf Änderungen des γ -Parameters geprüft. Ein Beispiel ist in Abb. 6.3.4 dargestellt. Es zeigt, wie unempfindlich das Modell auf Änderungen des Rücklaufverhältnisses γ reagiert, insbesondere auf dessen Erhöhung. Die Abbildungen 6.3.5a - d zeigen die experimentell bestimmten Dispersionskoeffizienten der Gasphase in Abhängigkeit vom Gasdurchsatz. Mit in die Diagramme aufgenommen sind die Werte, die sich nach der Korrelation von Mangartz und Pilhofer [50] errechnen (durchgezogene Linie). Im Bereich kleiner Gasdurchsätze (homogener Strömungsbereich) liegt eine Vorwärtsvermischung vor. Es ist die Folge der Blasengrößenverteilung, die die unterschiedlichen Aufstiegsgeschwindigkeiten der Blasen hervorruft. In diesem Bereich läßt sich nur eine relativ schwache Abhängigkeit vom Gasdurchsatz feststellen.

Mit zunehmendem Gasdurchsatz, infolgedessen sich der heterogene Strömungsbereich ausbildet, entstehen makroskopische Wirbel in der Säule, die zu verstärkter Rückvermischung

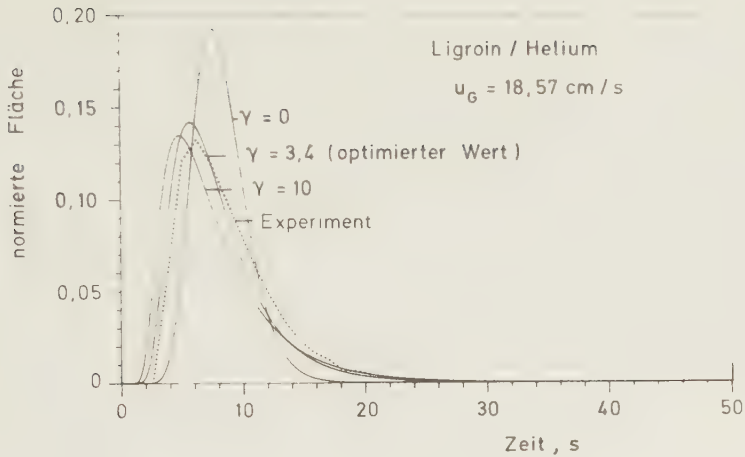


Abb. 6.3.4: Auswirkung der Änderung des Rücklaufverhältnisses auf das BFCM

der Gasphase führen. Dieser Sachverhalt entspricht dem relativ steilen Anstieg der Dispersionskoeffizienten in diesem Gasgeschwindigkeitsbereich. Die experimentellen Kurven durchlaufen ein Minimum, was laut [50] dem Übergang der beiden Strömungsbereiche entspricht und mit den Entgasungsergebnissen im Einklang steht. Dennoch, ab einer Gasgeschwindigkeit von ca. 10 cm/s bleiben die Dispersionskoeffizienten nahezu konstant bzw. oszillieren um einen konstanten Wert. Solch ein Trend wurde von Mangartz und Pilhofer nicht beobachtet bzw. in der vorgeschlagenen Korrelation nicht berücksichtigt. Nach deren Angaben [50] steigt der Dispersionskoeffizient wie folgt mit der Aufstiegs geschwindigkeit der Blasen an:

$$E_G = 5 \cdot 10^{-4} \cdot u_B^3 d_R^{1,5} . \quad (6.3.1)$$

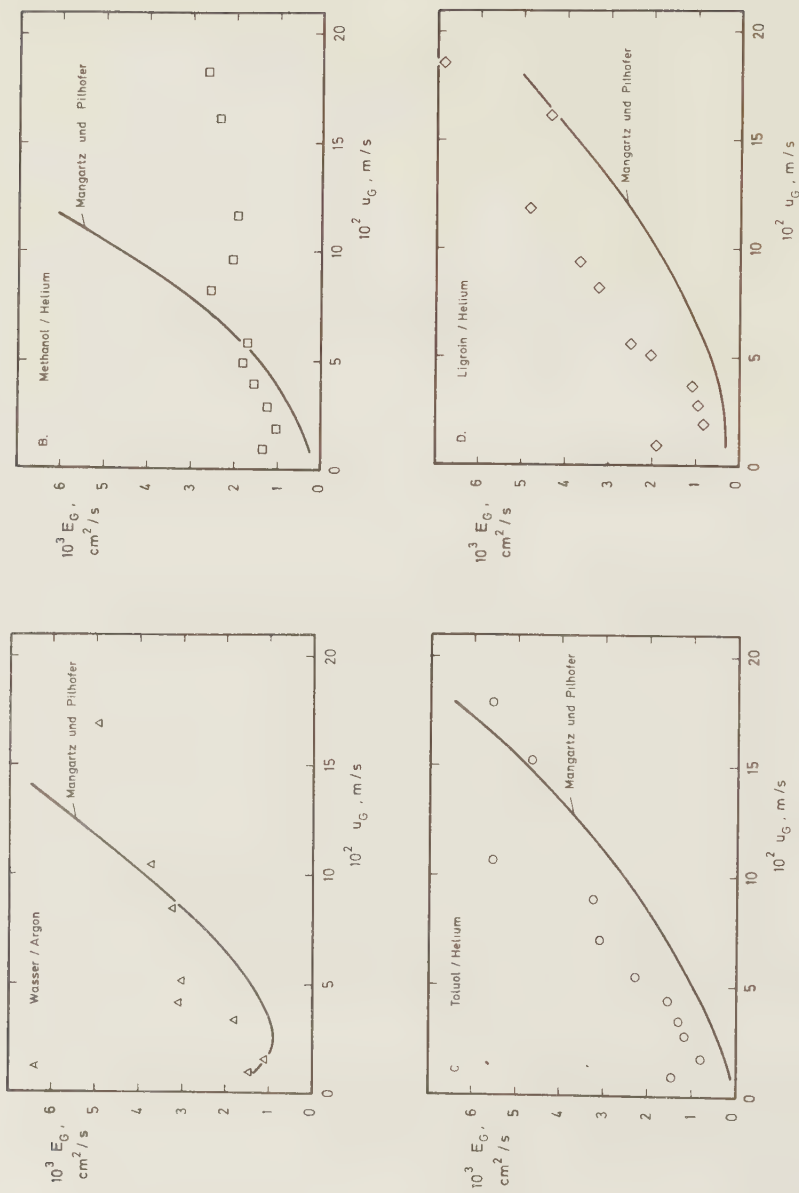


Abb. 6.3.5a - d: Abhängigkeit des Dispersionskoeffizienten vom Gasdurchsatz

Die Ursache dieser Diskrepanzen könnten die unterschiedlichen Meßtechniken sein. Mangartz und Pilhofer bestimmten die Dispersionskoeffizienten der Gasphase mittels der Frequenzganganalyse [64]. Zu diesem Zwecke wurden kontinuierlich Proben aus der Gas/Flüssig-Dispersion abgezogen und ihre Zusammensetzung analysiert. Es läßt sich nicht ausschließen, daß z.B. bevorzugt kleine Blasen abgesaugt und analysiert wurden und dadurch die vorhergesagten Werte (mit Ausnahme des Stoffsystems Methanol/He) stets kleiner sind als die gemessenen. Vergleicht man dagegen Verweilzeitkurven, die mit den in dieser Arbeit optimierten Werten von E_G bzw. γ errechnet wurden, mit solchen, bei denen E_G nach der Korrelation von Mangartz und Pilhofer verwendet wurde, so ist eine brauchbare Übereinstimmung zu beobachten. Ein durchaus repräsentatives Beispiel zeigt Abb. 6.3.6. Charakteristisch ist jedoch die systematisch vorkommende Abweichung zwischen den simulierten und experimentellen Signalen. Dieser Trend legt nahe, daß die vereinfachende Annahme eines Einblasenklassenmodells nicht ohne Bedenken gewählt werden darf. Vermutlich ist ein aufwendigeres als das im Kap. 5.3 vorgestellte Zweiblasenklassenmodell erforderlich - ein

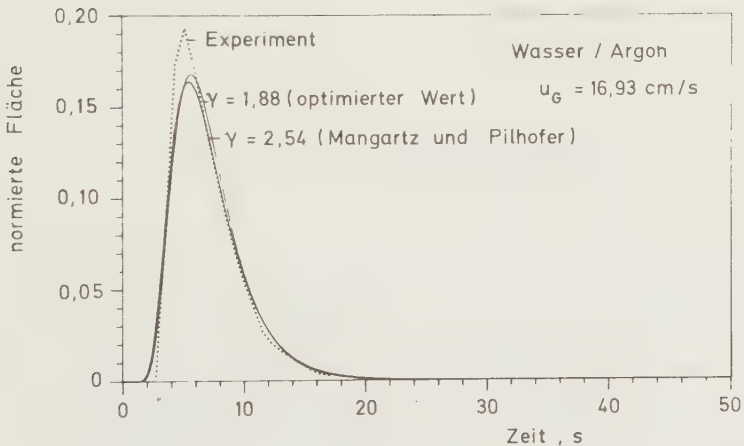


Abb. 6.3.6: Beschreibung der Meßdaten durch Modelle

Modell in dem das Verweilzeitverhalten der Großblasen detaillierter und damit realistischer beschrieben wird. Ein Vorschlag für solch ein Modell zeigt Abb. 6.3.7. Die Anwendung eines derartigen Modells erfordert allerdings Kenntnis zusätzlicher Parameter. Dazu gehört beispielsweise die Koaleszenzfunktion, deren Besorgung aufgrund ihrer komplexen Abhängigkeit nicht trivial ist.

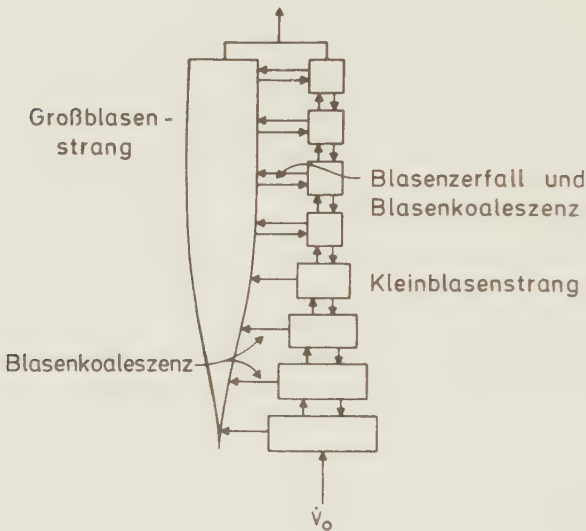


Abb. 6.3.7: Schematische Darstellung eines Zweiblasenklassenmodells

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Ermittlung der Dispersionskoeffizienten der Gasphase, die zu den "sich selbst einstellenden" Parametern gehören, nicht unproblematisch ist. Die Dispersionsvorgänge ließen sich nicht mit den Ergebnissen der dynamischen Entgasungstechnik beschreiben, stattdessen wird eine zufriedenstellende Beschreibung durch ein Einblasenklassenmodell erreicht.

Nach wie vor kommt der richtigen Modellauswahl große Bedeutung zu. Aufgrund des erschwerten Zugangs zu einigen Parametern, ist die Anwendung aufwendigerer Modelle teilweise nicht möglich. Deshalb sind weitere Untersuchungen über die Struktur der Gasphasenströmung erforderlich. Trotz der z.T. erheblichen Abweichungen der Meßergebnisse dieser Arbeit von den Voraussagen der Mangartz-Pilhofer-Korrelation, kann diese vor allem in Ermangelung besserer Beziehungen zur Abschätzung von E_G empfohlen werden.

7. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Parameter der Gasgehaltsstruktur, die volumenbezogenen Stoffübergangszahlen, die Phasengrenzfläche und der Sauter-Durchmesser der Kleinblasen, sowie die Dispersionskoeffizienten der Gasphase vermessen bzw. aus Meßdaten errechnet. Als organischen Medien wurden Methanol, Toluol und Ligroin eingesetzt. Aus Vergleichsgründen wurde zusätzlich das Stoffsystem Wasser/Luft vermessen. Die Versuche wurden in einer Blasensäule mit 15 cm Durchmesser und einer Höhe von 4,3 m durchgeführt. Bei den Untersuchungen war die Gasgeschwindigkeit die wichtigste Variable. Sie wurde im Bereich von 1 bis 20 cm/s variiert.

Die Gasgehaltsstruktur wurde mittels der dynamischen Entgasungstechnik bestimmt. Die Auswertung dieser Methode wurde dahingehend modifiziert, daß eine unproblematische Bestimmung der relativen Gasgehalte der Groß- und Kleinblasen sowie deren Aufstiegsgeschwindigkeiten möglich ist. Es zeigte sich, daß im heterogenen Strömungsbereich fast die Hälfte des Gasstromes in Form von Großblasen aufsteigt und deren Aufstiegsgeschwindigkeiten bis zu 130 cm/s betragen, wogegen der Kleinblasenanteil eine Aufstiegsgeschwindigkeit um 20 cm/s aufweist.

Die volumenbezogenen Stoffübergangszahlen wurden hauptsächlich nach der dynamischen Methode bestimmt. Es zeigte sich, daß nur Messungen bei kleinen Betriebshöhen korrekte k_{La} -Werte liefern. Bei größeren Betriebshöhen kommt es wegen der relativ guten Sauerstoff-Löslichkeit zu einer Verarmung der Gasphase an Sauerstoff. Dies führt zu einer Überschätzung der Triebkraft bei der Auswertung und verursacht konsequenterweise eine Erniedrigung der k_{La} -Werte. Der integrale k_{La} -Wert konnte in Groß- und Kleinblasenanteil aufgespalten werden. Der photographisch ermittelte Sauter-Durchmesser der Kleinblasen ermöglichte die Bestimmung der Phasengrenzfläche dieses Blasenkollektivs und gleichzeitig den Zugang zum k_L -Wert. Dadurch konnte u.a. erklärt werden,

weshalb im Stoffsystem Ligroin/Luft ein für die beobachteten Gasgehalte vergleichsweise kleiner k_{La} -Wert vorliegt. Dieser Sachverhalt ist auf die vorhandene Blasenqualität zurückzuführen. Die erzeugten Blasen weisen eine starre Oberfläche auf, die zu niedrigen Grenzflächen-Erneuerungsraten führt und einen kleinen k_{La} -Wert verursacht.

Die Untersuchungsergebnisse des Verweilzeitverhaltens der Gasphase bestätigen das Vorliegen sehr komplexer hydrodynamischer Verhältnisse in einem Blasensäulenreaktor. Das zunächst herangezogene Zweiblasenklassenmodell, welches auf den Ergebnissen der dynamischen Entgasungsmethode basierte, erwies sich als ungeeignet. Dagegen wurde eine gute Beschreibung durch das umstrukturierte axiale Dispersionsmodell (Einblasenklassenmodell) erreicht, die allerdings als zufällig angesehen werden sollte. Abschließend läßt sich feststellen, daß weitere Untersuchungen der Gasphasenströmung, insbesondere der Koaleszenzeigenschaften nötig sind, um die Strömung der Gasphase einwandfrei beschreiben zu können.

Ferner kann die Anwendung der Korrelationen von Hikita et al. [24] für Gasgehalte, Öztürk et al. [34] für k_{La} -Werte und Mangartz und Pilhofer [50] für Dispersionskoeffizienten der Gasphase für organische Medien empfohlen werden.

8. Literaturverzeichnis

- [1] J. Schmidt, W. Hafner, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttinger und H. Kojer, Angew. Chem. 71, 176 (1976)
- [2] J. Schmidt, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber und A. Sabel, Angew. Chem. 74, 93 (1962)
- [3] R. Jira, W. Blau und D. Grimm, Hydrocarbon Process., March 1976, 97
- [4] Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 4. Auflage, seit 1974
- [5] R. Jira, J. Schmidt in [4], Band 7, 12 (1974)
- [6] K. Hattori, Y. Tanaka, H. Suzuki, T. Ikawa und H. Kubota, J. Chem. Eng. Japan 3, 72 (1970)
- [7] C.G. Hagberg und F.X. Krupa, 4th Int. Symp. Chem. React. Eng., Heidelberg, 6.-8. April 1976, IX-409
- [8] W.W. Kaeding, R.O. Lindblom, R.G. Temple and H.I. Mahon, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 4, 987 (1965)
- [9] H. Haase, Chem.-Ing.-Tech. 44, 987 (1972)
- [10] L.F. Albright, Chem. Eng., April 10, 1967, 219
- [11] H. Rassaertz und D. Witzel in [4], Bd. 9, 404
- [12] H. Rathjen in [4], Bd. 9, 499
- [13] H. Kröper, K. Schlömer und H.M. Weitz, Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie 22, 605 (1969), Hydrocarbon Process. 48, 195 (1969)
- [14] M. von Kutepow, W. Himmele und H. Hohenschutz, Chem.-Ing.-Tech. 37, 383 (1965)
- [15] Hydrocrabon Process., Nov. 1977, 226

- [16] K. Griesbaum et al. in [4], Bd. 14, 653 (1977)
- [17] J. Beyrich, W. Gautschi, W. Regenass und W. Wiedmann, Proc. 12th Symp. Comp. Appl. Chem. Eng., Montreux, 8. - 11. April 1979
- [18] W. Sittig, U. Faust, P. Präve, J. Scholderer, Chem. Ind. 30, 713 (1978)
- [19] W.-D. Deckwer, "Reaktionstechnik in Blasensäulen", Salle + Sauerländer Verlag, Frankfurt/M. (1985)
- [20] Y.T. Shah, B.G. Kelkar, S.P. Godbole, W.-D. Deckwer, AIChE J. 28, 353 (1982)
- [21] K. Akita, F. Yoshida, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 12, 76 (1973)
- [22] A. Kumar, T.T. Dagaleesand, G.S. Laddha, H.E. Hoelscher, Can. J. Chem. Eng., 54, 503 (1976)
- [23] H.F. Bach, T. Pilhofer, Germ. Chem. Eng. 1, 270 (1978)
- [24] H. Hikita, S. Asai, K. Tanigawa, K. Segawa, M. Kitao, Chem. Eng. J., 20, 59 (1980)
- [25] W.-D. Deckwer, Y. Louisi, A. Zaidi, M. Ralek, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 10, 699 (1980)
- [26] G. Quicker, W.-D. Deckwer, Chem.-Ing.-Tech. 53, 474 (1981)
- [27] K. Schügerl, J. Lücke, U. Oels, Adv. Biochem. Eng. 7, 1 (1977)
- [28] U. Oels, J. Lücke, R. Buchholz, K. Schügerl, Ger. Chem. Eng. 1, 115 (1978)
- [29] A. Schümpe, Dissertation, Universität Hannover (1981)
- [30] M. Zlokarnik, Adv. Biochem. Eng. 8, 133 (1977)

- [31] M. Zlokarnik, Chem. Eng. Sci. 34, 1265 (1978)
- [32] M. Zlokarnik, Korrespondenz Abwasser 27, 728 (1980)
- [33] W.-D. Deckwer, R. Burchhardt, G. Zoll, Chem. Eng. Sci. 29, 2177 (1974)
- [34] S.S. Öztürk, A. Schumpe, W.-D. Deckwer, AIChE J. 33, 1473 (1987)
- [35] H. Kölbel, E. Borchers, H. Langemann, Chem.-Ing.-Tech. 33, 668 (1961)
- [36] R. Buchholz, Dissertation, Universität Hannover, 1980
- [37] E.K. Todtenhaupt, Chem.-Ing.-Tech., 43, 336 (1971)
- [38] T. Pilhofer, H.D. Miller, Chem.-Ing.-Tech., 44, 295 (1972)
- [39] A. Schumpe, W.-D. Deckwer, Chem.-Ing.-Tech. 52, 468 (1980)
- [40] L.L. van Dierendonck, J.M. Fortuin, D. Venderbos, Proc. 4th Europ. Symp. Chem. React. Eng., Brussels, 1968, S. 205
- [41] K. Akita, F. Yoshida, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 13, 84 (1974)
- [42] W. Gestrich, W. Krauss, Chem.-Ing.-Tech. 47, 360 (1975)
- [43] P.V. Danckwerts, Gas-Liquid Reaktion, McGraw Hill, New York, 1970
- [44] H. Hikita, S. Asai, K. Tanigawa, K. Segawa, M. Kitao, Chem. Eng. J., 22, 61 (1981)
- [45] H. Kölbel, H. Langemann, J. Platz, Dechema-Monogr. 41, 225 (1962)

- [46] H. Kölbel, H. Langemann, Dechema Monogr. 49, 253 (1964)
- [47] M. Diboun, K. Schügerl, Chem. Eng. Sci. 22, 147 (1967)
- [48] G.D. Towell, G.H. Ackermann, Proc. 2nd Int. Symp. Chem. React. Eng., B3-1, Amsterdam, 1972
- [49] A.J. Carleton, R.J. Flain, J. Rennie, F.H.H. Valentin, Chem. Eng. Sci. 22, 1839 (1967)
- [50] K.-H. Mangartz, T. Pilhofer, Verfahrenstech. 14, 40 (1980)
- [51] R.W. Field, J.F. Davidson, Trans. Instn. Chem. Eng. 58, 228 (1980)
- [52] O. Molerus, M. Kurtin, Chem. Eng. Sci. 41, 2693 (1986)
- [53] O. Molerus, M. Kurtin, Chem.-Ing.-Tech., 58, 504 (1986)
- [54] F. Oehme und P. Schuler, Gelöst-Sauerstoff-Messungen, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1983
- [55] A. Schumpe, G. Grund, Cand. J. Chem. Eng. 64, 891 (1986)
- [56] M. Nakanoh, F. Yoshida, Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev. 19, 190 (1980)
- [57] G. Ruchti, I.J. Dunn, J.R. Baurne, Biotechnol. Bioeng. 23, 277 (1981)
- [58] A. Schumpe, Chem.-Ing.-Tech. 57, 501 (1985)
- [59] H. Langemann, Chem. Ztg.-Chem. App., 92, 845 (1968)
- [60] W.R.A. Vauck, H.A. Müller, "Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1982)

- [61] D. Bhaga, B.B. Pruden, M.E. Weber, Cand. J. Chem. Eng. 49, 417 (1971)
- [62] P. Lühring, A. Schumpe, Chem.-Ing.-Tech., 58, 976 (1986)
- [63] P.H. Calderbank, M.B. Moo-Young, Chem. Eng. Sci. 16, 39 (1961)
- [64] Coulon, G., Dissertation, RWTH Aachen 1970

9. Symbolverzeichnis

Vorbemerkung: Die hier nicht aufgeführten Symbole sind im Text definiert.

a	spezifische Phasenfläche bezogen auf das Dispersionsvolumen, cm^{-1}
$\text{Bo}_{\text{L(G)}}$	Bodenstein-Zahl der Flüssig-(Gasphase)
c_{E}	Meßwert der Sauerstoff-Elektrode, mol/cm^3
c_{L}	Flüssigphasenkonzentration, mol/cm^3
c_{L}^*	Gleichgewichtskonzentration, mol/cm^3
$c_{\text{L,o}}$	Flüssigphasenkonzentration zur Zeit $t = 0$, mol/cm^3
c_{O}	def. in Gl. (5.3.2)
c_{d}	def. in Gl. (5.3.3)
D_{L}	Diffusionskoeffizient der Flüssigphase, m^2/s
d_{B}	mittlerer Blasendurchmesser, mm
d_{O}	Durchmesser der Begasungsöffnung, mm
d_{S}	Sauter-Durchmesser, mm
d_{R}	Säulendurchmesser, m
$d_{(\text{i})}$	Durchmesser der "i" Blase
$E_{\text{L(G)}}$	Flüssig-(Gasphase)-Dispersionskoeffizient, cm^2/s
Fr	Froude-Zahl
Ga	Galilei-Zahl
g	Erdbeschleunigung, m/s^2
H_{O}	Dispersionshöhe, cm
H_1	def. in Abb. 5.1.2, cm
H_2	unbegaste Flüssigkeitshöhe, cm
H_3	def. in Abb. 5.1.2, cm
H_{13}	def. in Gl. (5.1.19 - 5.1.20), cm
h	Ortskoordinate
He	Henry-Konstante, $\text{Pa cm}^3/\text{mol}$

j	Stofffluß, $\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{s}$
k_{La}	volumenbezogene Stoffübergangszahl (integraler Werte), s^{-1}
$k_{La1}(s)$	Großblasenanteil (Kleinblasenanteil) des k_{La} -Wertes, s^{-1}
L	Länge der Blasensäule, m
n_d	def. in Gl. (5.3.7)
n_{GV}	def. in Gl. (5.3.8)
N	Zellenzahl
P	(Gesamt-)Druck, Pa
$P_o(T)$	Druck am Fuß (Kopf) der Blasensäule, Pa
p	def. in Gl. (5.2.19)
P_{GV}	Druck im Gasverteiler, Pa
P_d	Dosierdruck des Spurstoffes, Pa
q	def. in Gl. (5.2.20)
R	Gaskonstante, $\text{Pa} \cdot \text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{K}$
Sc	Schmidt-Zahl
Sh	Sherwood-Zahl
$St_{L(G)}$	Stanton-Zahl der Flüssig-(Gasphase)
T_E	Zeitkonstante der Elektrode, s
t	Zeit, s
$t_{1(2)}$	Zeit def. in Abb. 5.1.2
u_B	Blasenaufstiegsgeschwindigkeit, cm/s
$u_{B,1}(s)$	u_B der Großblasen (Kleinblasen), cm/s
u_G	mittlere Gasleerrohrgeschwindigkeit (u_G bei $H_2/2$), cm/s
$u_{G,1}(s)$	u_G der Großblasen (Kleinblasen), cm/s
u_G^*	dynamischer Wert der u_G , cm/s
u_L	Leerrohrgeschwindigkeit der Flüssigphase, cm/s

u_L^*	dynamischer Wert der u_L , cm/s
V	Volumen einer Zelle, cm^3
V_{GV}	Volumen des Gasverteilers, cm^3
$\dot{V}_{GV}$	Eingangsvolumenstrom in den Gasverteiler, cm^3/s
$\dot{V}_d$	Dosiertvolumenstrom des Spurgases, cm^3/s
$\dot{V}_O$	Ausgangsvolumenstrom aus dem Gasverteiler in Kap. 5.3, cm^3/s
$\dot{V}_{O,l(s)}$	$\dot{V}_O$ der Großblasen (Kleinblasen)
x	Molenbruch (Flüssigphase)
x_O	def. in Gl. (5.3.2)
x_d	def. in Gl. (5.3.3)
y	Molenbruch (Gasphase)
z	dimensionslose Reaktorlänge

griechische Symbole

α	def. in Gl. (5.2.16)
γ	Rücklaufverhältnis def. in Gl. (5.3.18)
ϵ_G	relativer Gasgehalt
$\epsilon_{G,l(s)}$	ϵ_G der Großblasen (Kleinblasen)
ϵ_G^*	dynamischer Wert des ϵ_G
ξ	def. in Gl. (5.3.36)
μ	dynamische Viskosität, $\text{Pa} \cdot \text{s}$
ν	kinematische Viskosität, m^2/s
$\nu_{L(G)}$	ν der Flüssigkeit (des Gases)
ρ	Dichte, kg/m^3
$\rho_{L(G)}$	ρ der Flüssigkeit (des Gases)
σ	Oberflächenspannung, kg/s^2
τ	Verweilzeit, s
Π	definiert in Gl. (6.3.16)

A Datentabellen zu vorgestellten Messungen

Tab. A1: Ergebnisse der dynamischen Entgasungsmessungen Wasser/Luft/LP

u_G /cm/s	$u_{G(s)}$ /cm/s	$u_{G(l)}$ /cm/s	ε_G	$\varepsilon_{G(s)}$	$\varepsilon_{G(l)}$	$u_{B(s)}$ /cm/s	$u_{B(l)}$ /cm/s
0,66	0,66	----	0,0204	0,0204	----	32,20	----
0,97	0,97	----	0,0273	0,0273	----	27,89	----
1,61	0,75	0,86	0,0582	0,0295	0,0287	25,36	30,10
3,22	1,88	1,34	0,1010	0,0767	0,0243	24,54	55,16
4,93	2,01	2,92	0,1320	0,0879	0,0441	22,89	66,21
6,57	2,24	4,33	0,1569	0,0990	0,0579	22,64	74,80
8,21	2,28	5,94	0,1741	0,1015	0,0726	22,41	81,83
9,86	2,43	7,43	0,1930	0,1115	0,0815	21,80	91,19
11,50	2,44	9,07	0,2126	0,1142	0,0984	21,36	92,09
13,15	2,63	10,52	0,2261	0,1247	0,1014	21,09	103,74
14,79	2,62	12,17	0,2438	0,1249	0,1188	20,96	102,42
16,53	2,52	14,01	0,2502	0,1220	0,1282	20,65	109,31
18,01	2,76	15,25	0,2629	0,1354	0,1275	20,37	119,59
19,60	2,77	16,83	0,2738	0,1385	0,1353	19,99	124,40
21,24	2,79	18,46	0,2900	0,1392	0,1508	20,03	122,37

Tab. A2: Ergebnisse der dynamischen Entgasungsmessungen Methanol/Luft/LP

$u_G/\text{cm/s}$	$u_{G(s)}/\text{cm/s}$	$u_{G(l)}/\text{cm/s}$	ϵ_G	$\epsilon_{G(s)}$	$\epsilon_{G(l)}$	$u_{B(s)}/\text{cm/s}$	$u_{B(l)}/\text{cm/s}$
0,75	0,75	----	0,0314	0,0314	----	23,92	----
1,01	1,01	----	0,0464	0,0464	----	21,76	----
1,68	1,68	----	0,0744	0,0744	----	22,57	----
3,63	1,82	1,81	0,1206	0,0885	0,0321	20,58	56,40
4,86	1,84	3,02	0,1241	0,0863	0,0379	21,32	79,76
4,79	1,93	2,86	0,1225	0,0892	0,0334	21,67	85,68
7,71	2,04	5,67	0,1637	0,0971	0,0666	21,03	85,08
9,08	2,07	7,01	0,1711	0,0983	0,0728	21,01	96,38
11,47	2,10	9,37	0,1926	0,0997	0,0930	21,03	100,82
13,28	2,21	11,07	0,2055	0,1066	0,0989	20,71	111,94
14,97	2,15	12,82	0,2192	0,1041	0,1151	20,67	111,35
16,82	2,18	14,64	0,2401	0,1072	0,1328	20,29	110,26
18,73	2,25	16,48	0,2518	0,1113	0,1405	20,18	117,31

Tab. A3: Ergebnisse der dynamischen Entgasungsmessungen Toluol/Luft/LP

$u_G/\text{cm/s}$	$u_{G(s)}/\text{cm/s}$	$u_{G(l)}/\text{cm/s}$	ϵ_G	$\epsilon_{G(s)}$	$\epsilon_{G(l)}$	$u_{B(s)}/\text{cm/s}$	$u_{B(l)}/\text{cm/s}$
1,73	1,73	----	0,0816	0,0816	----	21,20	----
3,41	2,15	1,26	0,1303	0,1109	0,0194	19,38	64,96
5,15	2,24	2,91	0,1582	0,1218	0,0364	18,39	79,91
6,86	2,25	4,61	0,1871	0,1269	0,0602	17,71	76,61
8,56	2,28	6,28	0,2108	0,1343	0,0765	17,01	82,06
10,29	2,31	7,98	0,2283	0,1387	0,0896	16,68	89,03
11,99	2,43	9,56	0,2448	0,1453	0,0995	16,75	96,04
13,72	2,59	11,13	0,2595	0,1559	0,1036	16,61	107,43
15,44	2,65	12,79	0,2778	0,1606	0,1171	16,51	109,16
17,10	2,72	14,38	0,2932	0,1653	0,1280	16,49	112,33

Tab. A4: Ergebnisse der dynamischen Entgasungsmessungen LignoIn/Luft/Lp

$u_G/\text{cm/s}$	$u_{G(s)}/\text{cm/s}$	$u_{G(l)}/\text{cm/s}$	ϵ_G	$\epsilon_{G(s)}$	$\epsilon_{G(l)}$	$u_{B(s)}/\text{cm/s}$	$u_{B(l)}/\text{cm/s}$
1,11	1,11	----	0,0493	0,0493	----	22,49	----
1,36	1,36	----	0,0636	0,0636	----	21,39	----
1,83	1,83	----	0,0928	0,0928	----	19,72	----
3,64	2,36	1,28	0,1488	0,1306	0,0182	18,07	70,42
5,53	2,47	3,06	0,1865	0,1458	0,0406	16,96	75,20
7,40	2,67	4,73	0,2193	0,1611	0,0581	16,56	81,39
9,30	2,66	6,64	0,2453	0,1654	0,0799	16,10	83,08
11,15	3,07	8,08	0,2668	0,1872	0,0796	16,39	101,54
13,0	3,07	9,93	0,2866	0,1922	0,0944	15,99	105,21
14,88	3,25	11,63	0,3053	0,2024	0,1028	16,05	113,12
16,76	3,40	13,36	0,3206	0,2102	0,1104	16,16	121,05
18,17	3,54	14,63	0,3341	0,2182	0,1159	16,23	126,18

Tab. A5: Ergebnisse der dynamischen Entgasungsmessungen Lignin/Luft/Sp

$u_G/\text{cm/s}$	$u_{G(s)}/\text{cm/s}$	$u_{G(l)}/\text{cm/s}$	ε_G	$\varepsilon_{G(s)}$	$\varepsilon_{G(l)}$	$u_{B(s)}/\text{cm/s}$	$u_{B(l)}/\text{cm/s}$
1,14	1,14	----	0,043	0,043	----	26,52	----
1,96	1,96	----	0,0908	0,0908	----	21,56	----
3,75	2,29	1,46	0,1470	0,1263	0,0206	18,17	70,49
5,73	2,28	3,45	0,1835	0,1316	0,0519	17,33	66,51
7,66	2,44	5,22	0,2100	0,1449	0,0651	16,82	80,19
9,54	2,61	6,93	0,2366	0,1563	0,0803	16,73	86,26
11,45	2,79	8,66	0,2560	0,1686	0,0881	16,54	98,28
13,36	3,06	10,30	0,2760	0,1858	0,0901	16,48	114,25
15,27	3,18	12,09	0,2919	0,1923	0,0996	16,56	121,31
17,21	3,24	13,97	0,3089	0,1974	0,1115	16,39	125,28
18,82	3,33	15,49	0,3264	0,2030	0,1234	16,40	125,57

Tab. A6: Sauter-Durchmesser der Kleinblasen

Wasser/Luft/LP

u_G /cm/s	d_S /mm	d_S^* /mm
1,72	3,50	3,99
3,42	3,83	4,03
6,15	3,11	3,28
8,60	3,27	3,30
12,29	2,87	3,70
14,94	3,09	3,88
16,95	3,55	3,88

Methanol/Luft/LP

u_G /cm/s	d_S /mm	d_S^* /mm
1,90	2,81	2,88
3,84	3,33	3,31
6,77	2,74	3,01
9,70	2,66	3,09
13,51	2,66	3,00
16,29	2,65	2,98
19,50	2,18	3,20

Toluol/Luft/LP

u_G /cm/s	d_S /mm	d_S^* /mm
1,66	2,48	2,37
3,40	2,71	2,78
5,87	2,20	2,64
8,44	2,19	2,37
11,84	2,01	2,41
14,22	2,10	2,58
17,01	1,99	2,66

Fortsetzung Tab. A6

Ligroin/Luft/LP

u_G /cm/s	d_S /mm	d_S^* /mm
1,26	2,12	1,97
1,78	2,05	2,42
3,60	1,96	2,19
6,28	1,85	2,12
8,97	1,84	2,03
12,57	1,77	2,28
15,25	1,76	2,37
17,89	1,83	2,36

Ligroin/Luft/SP

u_G /cm/s	d_S /mm	d_S^* /mm
1,46	2,01	2,05
1,80	2,33	2,14
3,54	2,28	2,19
6,24	1,80	2,06
8,97	1,85	2,05
12,55	1,80	1,98
15,30	1,78	1,94
17,89	1,66	2,06

Tab. A7: Ergebnisse der Stoffübergangsmessungen (dynamische Methode) Wasser/Luft/LP ($H_2 = 320 \text{ cm}$)

$u_G/\text{cm/s}$	ϵ_G	ϵ_L	$10^2 k_{La}/\text{s}^{-1}$	$T/^\circ\text{C}$
1,63	0,0586	0,9414	2,01	20,2
3,34	0,0817	0,9183	2,86	20,3
4,60	0,0917	0,9038	3,26	20,4
6,89	0,1157	0,8843	4,18	20,5
8,63	0,1297	0,8703	4,57	20,4
9,91	0,1413	0,8587	4,90	20,4
11,84	0,1582	0,8418	5,03	20,4
13,25	0,1674	0,8326	6,11	20,5
14,89	0,1780	0,8220	6,57	20,5
16,43	0,1900	0,8100	6,90	20,5

Tab. A8: Ergebnisse der Stoffübergangsmessungen (dynamische Methode) Methanol/Luft/LP ($H_2 = 55 \text{ cm}$)

$u_G/\text{cm/s}$	$\epsilon_G^{(\text{Dis})}$	ϵ_L	$10^2 k_{La}/\text{s}^{-1}$	$T/^\circ\text{C}$
2,07	0,072	0,928	3,27	20,1
4,10	0,117	0,883	6,22	20,5
6,14	0,147	0,853	8,49	20,3
8,17	0,172	0,828	9,33	19,9
10,24	0,191	0,809	9,60	20,4
12,31	0,208	0,792	10,45	19,6
14,34	0,224	0,776	10,86	20,2
16,36	0,240	0,760	11,28	20,3
18,35	0,252	0,748	11,24	20,1
19,76	0,259	0,741	11,42	20,3

Tab. A9: Ergebnisse der Stoffübergangsmessungen (dynamische Methode) Toluol/Luft/LP ($H_2 = 55$ cm)

$u_G/\text{cm/s}$	ε_G	ε_L	$10^2 k_L a/\text{s}^{-1}$	$T/^\circ\text{C}$
1,89	0,0214	0,9786	1,63	20,9
3,75	0,0909	0,9091	4,79	20,8
5,62	0,1528	0,8472	7,38	20,6
7,50	0,2015	0,7985	9,10	20,4
9,35	0,2431	0,7569	10,55	20,2
11,23	0,2747	0,7253	11,00	19,8
13,10	0,2975	0,7025	11,45	20,4
15,00	0,3173	0,6827	12,28	20,0
16,87	0,3405	0,6595	12,43	20,5
18,71	0,3667	0,6333	13,20	20,0

Tab. A10: Ergebnisse der Stoffübergangsmessungen (dynamische Methode) Toluol/Luft/SP ($H_2 = 55$ cm)

$u_G/\text{cm/s}$	ε_G	ε_L	$10^2 k_L a/\text{s}^{-1}$	$T/^\circ\text{C}$
1,91	0,0248	0,9752	1,60	20,7
3,75	0,0909	0,9091	4,50	20,5
5,62	0,1406	0,8594	7,15	20,4
7,48	0,1806	0,8194	8,21	20,3
9,43	0,2241	0,7759	8,91	20,1
11,23	0,2476	0,7524	9,55	19,8
13,12	0,2697	0,7303	10,72	20,7
14,09	0,2923	0,7077	10,52	20,2
16,89	0,3117	0,6883	10,94	20,8
18,71	0,3235	0,6765	11,01	20,2

Tab. A11: Ergebnisse der Stoffübergangsmessungen (dynamische Methode) Toluol/Helium/LP

$u_G/\text{cm/s}$	ϵ_G	ϵ_L	$10^2 k_L a/\text{s}^{-1}$	$T/^\circ\text{C}$	H_2/cm
3,01	0,0760	0,9240	2,32	19,3	55
4,07	0,1066	0,8934	3,67	19,1	55
5,83	0,1406	0,8594	5,52	20,0	55
9,46	0,1836	0,8164	7,41	19,6	55
11,55	0,2073	0,7927	9,00	19,2	55
13,51	0,2230	0,7770	9,70	19,0	55
15,71	0,2368	0,7632	9,69	20,2	55
19,45	0,2617	0,7383	10,93	20,9	55
2,91	0,0850	0,9150	3,15	19,7	320
3,54	0,0975	0,9025	3,60	21,0	320
5,12	0,1124	0,8876	4,80	19,5	320
6,98	0,1317	0,8683	5,80	20,4	320
8,60	0,1484	0,8516	6,74	19,3	320
10,22	0,1660	0,8340	7,56	19,1	320
11,98	0,1793	0,8207	8,36	19,0	320
14,03	0,1907	0,8093	8,79	20,0	320
18,91	0,2213	0,7787	10,73	20,2	320

Tab. A12: Ergebnisse der Stoffübergangsmessungen (dynamische Methode) Ligroin/Luft/LP ($H_2 = 55 \text{ cm}$)

$u_G/\text{cm/s}$	ε_G	ε_L	$10^2 k_{La}/\text{s}^{-1}$	$T/^\circ\text{C}$
1,11	0,0332	0,9668	1,84	19,6
1,51	0,0494	0,9506	2,59	20,2
2,00	0,0681	0,9316	3,24	19,0
3,97	0,1362	0,8638	5,46	19,4
6,01	0,2098	0,7902	7,27	20,2
7,94	0,2544	0,7456	7,49	19,2
10,06	0,3052	0,6948	7,90	20,8
11,97	0,3420	0,6580	8,22	19,9
14,01	0,3703	0,6297	9,15	21,0
16,07	0,3889	0,6111	9,06	19,8
17,98	0,4148	0,5852	9,00	20,0
19,84	0,4228	0,5772	8,97	20,2

Tab. A13: Ergebnisse der Stoffübergangsmessungen (dynamische Methode) Ligroin/Luft/SP ($H_2 = 55 \text{ cm}$)

$u_G/\text{cm/s}$	ε_G	ε_L	$10^2 k_{La}/\text{s}^{-1}$	$T/^\circ\text{C}$
1,57	0,0283	0,9717	1,33	19,9
1,99	0,0399	0,9601	2,04	20,8
3,98	0,1196	0,8804	4,56	19,3
5,98	0,1697	0,8303	6,33	19,5
7,95	0,2214	0,7786	7,05	20,3
9,92	0,2560	0,7440	7,86	20,1
11,89	0,2953	0,7047	7,85	20,0
13,87	0,3227	0,6773	8,49	20,9
15,86	0,3430	0,6570	8,61	19,6
17,87	0,3607	0,6393	8,41	21,0
19,80	0,3769	0,6231	8,89	19,4

Tab. A13: Ergebnisse der Stoffübergangsmessungen (stationäre Methode)

$u_G/\text{cm/s}$	$u_L/\text{cm/s}$	$10^2 k_L a/\text{s}^{-1}$	$10^2 E_L/\text{m}^2/\text{s}$	Stoffsystem
0,78	7,28	0,77	----	$\text{H}_2\text{O}/\text{Luft}$
1,56	7,28	1,31	----	
3,11	7,28	2,67	----	
4,66	7,28	3,77	0,13	
6,17	7,28	3,91	1,10	
7,77	7,28	5,16	1,49	
9,20	7,28	5,73	1,77	
12,88	7,28	7,65	2,63	
15,11	7,28	9,57	2,78	
1,78	8,35	2,77	3,98	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{Luft}$
3,78	8,99	5,39	2,60	
5,39	8,99	7,43	5,06	
6,54	8,99	9,05	5,85	
8,99	8,99	11,19	7,19	

Tab. A14: Optimierte Parameter der Nebenstrecke

$$\begin{array}{lll}
 K_1 = 0,31 \text{ s} & K_4 = 1,73 \text{ s/m} & K_7 = -9,19 \text{ m} \\
 K_2 = 0,411 \text{ m} & K_5 = 0,0765 \text{ s}^2/\text{m} & \\
 K_3 = 0,0093 & K_6 = 3,39 \text{ s} &
 \end{array}$$

u_G , cm/s	ϵ_G	τ_{PFM}	τ_{BFCM}	γ_T
0,79	0,022	1,59	11,41	3,32
1,66	0,059	0,98	6,34	3,24
2,57	0,08	0,78	4,71	3,15
3,32	0,1139	0,70	4,03	3,09
4,02	0,1280	0,66	3,63	3,02
4,82	0,1570	0,62	3,32	2,95
6,62	0,1800	0,57	2,89	2,78
8,61	0,1978	0,55	3,20	2,60
10,38	0,2350	0,53	2,95	2,44
14,21	0,2350	0,52	2,62	2,08
16,88	0,2570	0,52	2,48	1,84

Die Rohdaten der Gasverweilzeitmessungen sind auf einer Festplatte gespeichert, die sich in der GBF-Braunschweig bei Prof. Dr. W.-D. Deckwer befindet.

Tab. A15: Ergebnisse der Verweilzeitmessungen der Gasphase (Einblasenklassenmodell,
N = 10) Wasser/Ar

$u_G/\text{cm/s}$	ε_G	$10^2 k_{La}/\text{s}^{-1}$	γ	Bo	$E_G/\text{cm}^2/\text{s}$	$E_G^{M-P^*}/\text{cm}^2/\text{s}$
0,76	0,020	0,6	0,73	8,12	1483,8	1480,1
1,55	0,047	1,6	0,53	9,73	1101,8	1041,9
2,42	0,076	2,8	3,87	2,29	4522,4	937,8
3,35	0,103	3,0	1,20	5,88	1797,0	999,4
4,16	0,116	3,3	2,17	3,75	3108,1	1339,7
5,06	0,134	3,8	1,95	4,08	3007,9	1564,0
7,07	0,167	4,3	3,40	2,56	5374,6	2204,0
8,37	0,177	4,7	1,64	4,67	3220,1	3071,6
10,47	0,198	5,2	1,73	4,48	3753,5	4294,9
14,57	0,238	6,4	2,65	3,18	6121,9	6664,3
16,93	0,258	6,8	1,88	4,20	4968,4	8207,7

* M-P ausgerechnet nach Mangartz und Pilhofer (Gl. 2.4.2)

Tab. A16: Ergebnisse der Verweilzeitmessungen der Gasphase (Einblasenklassenmodell,
N = 10) Methanol/He

$u_G/\text{cm/s}$	ϵ_G	$10^2 k_{La}^{**}/\text{s}^{-1}$	γ	Bo	$E_G/\text{cm}^2/\text{s}$	$E_G^{M-P*}/\text{cm}^2/\text{s}$
0,95	0,0450	2,94	1,50	5,00	1372,2	273,3
1,84	0,0750	4,89	0,82	7,58	1051,9	428,9
2,79	0,0980	8,56	0,81	7,63	1212,7	670,3
3,87	0,1180	10,40	0,94	6,94	1535,9	1024,7
4,88	0,1350	12,50	1,06	6,41	1832,8	1372,0
5,81	0,1465	14,70	0,83	7,52	1714,0	1811,9
8,20	0,1680	16,70	1,14	6,10	2600,5	3377,7
9,66	0,1800	17,50	0,69	8,40	2031,7	4489,7
11,65	0,1960	18,40	0,53	9,71	1946,6	6099,8
16,07	0,2290	19,90	0,57	9,35	2386,7	10038,0
18,21	0,2450	20,20	0,64	8,77	2695,1	11927,2

* · M-P ausgerechnet nach Mangartz und Pilhofer (Gl. 2.4.2)

** korrigierte Werte ($f = 1,79$)

Tab. A17: Ergebnisse der Verweilzeitmessungen der Gasphase (Einblaslassenmodell,
N = 10) Toluol/He

$u_G/\text{cm/s}$	ε_G	$10^2 k_L a^{**}/\text{s}^{-1}$	γ	Bo	$E_G/\text{cm}^2/\text{s}$	$E_G^{M-P*}/\text{cm}^2/\text{s}$
0,91	0,0540	2,42	2,17	3,75	1460,5	139,0
1,73	0,0816	4,12	0,67	8,55	805,9	276,8
2,73	0,1100	6,62	0,98	6,76	1193,2	444,0
3,45	0,1305	7,97	1,03	6,54	1313,8	536,7
4,34	0,1450	9,85	1,08	6,33	1536,7	778,9
5,45	0,1650	11,99	1,65	4,65	2308,6	1046,8
7,08	0,1880	15,22	2,05	3,92	3122,3	1551,4
8,97	0,2140	17,72	1,90	4,17	3196,5	2139,2
10,72	0,2320	19,51	1,88	4,20	5636,5	2865,7
15,26	0,2760	22,02	2,17	3,75	4688,6	4909,6
17,94	0,2960	22,73	2,39	3,46	5570,3	6466,9

* M-P ausgerechnet nach Mangartz und Pilhofer (Gl. 2.4.2)

** korrigierte Werte ($f = 1,79$)

Tab. A18: Ergebnisse der Verweilzeitmessungen der Gasphase (Einblasenklassenmodell,
N = 10) Lignoïn/He

$u_G/\text{cm/s}$	ε_G	$10^2 k_L^{**}/\text{s}^{-1}$	γ	Bo	$E_G/\text{cm}^2/\text{s}$	$E_G^{M-P*}/\text{cm}^2/\text{s}$
0,97	0,0450	1,70	2,23	3,66	1914,1	290,9
1,91	0,0862	3,26	0,73	8,16	882,5	316,0
2,77	0,1160	6,98	0,76	7,94	977,4	395,5
3,68	0,1488	8,68	0,87	7,28	1104,1	439,4
5,02	0,1760	10,56	1,69	4,57	2028,4	674,0
5,56	0,1870	11,19	2,14	3,79	2549,6	763,5
8,14	0,2280	13,07	2,34	3,52	3296,3	1321,8
9,33	0,2440	13,60	2,56	3,27	3718,5	1624,0
11,87	0,2750	14,50	3,05	2,82	4867,4	2335,9
16,10	0,2980	15,48	2,04	3,94	4360,5	4580,7
18,57	0,3360	15,75	3,40	2,56	6865,3	4903,7

* M-P ausgerechnet nach Mangartz und Pilhofer (Gl. 2.4.2)

** korrigierte Werte ($f = 1,79$)

L e b e n s l a u f

Name	Gerda Grund
Geburtsdatum, -ort	10. Mai 1957, Groß-Neukirch/ . Schlesien
Staatsangehörigkeit	deutsch
Schulen	1964 - 1972 Grundschule Reigersfeld (Bierawa)/Schlesien 1972 - 1977 Gymnasium (mit Berufs- ausbildung) in Heydebreck-Cosel (Kedzierzyn-Kozle)/Schlesien Erlangung des Abiturs sowie Abschluß einer Berufsausbildung als CTA
Studium	Oktober 1977 bis Mai 1982 Immatriku- lation im Studiengang Diplom-Chemie an der Universität Breslau (Wroclaw) Diplomprüfung im Mai 1982
Berufstätigkeit	01.08.1982 bis zur Ausreise in die B.R. Deutschland Chemikerin im Che- mischen Betrieb "Blachownia" in Heydebreck-Cosel/Schlesien
Ausreise in die B.R. Deutschland	am 25.03.1984
Weiterbildung	01.09.1984 - 08.02.1985 Propädeutikum für naturwissenschaftliche Berufe, GFBA Hannover
Derzeit	seit 1. Mai 1985 beschäftigt als wissen- schaftliche Mitarbeiterin an der Universität Oldenburg in der Arbeits- gruppe von Prof. Dr. W.-D. Deckwer, Anfertigung der Dissertation

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606